

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年2月21日 (21.02.2002)

PCT

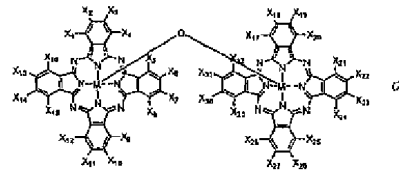
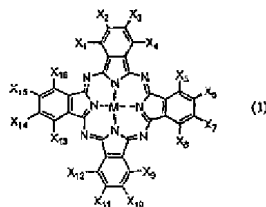
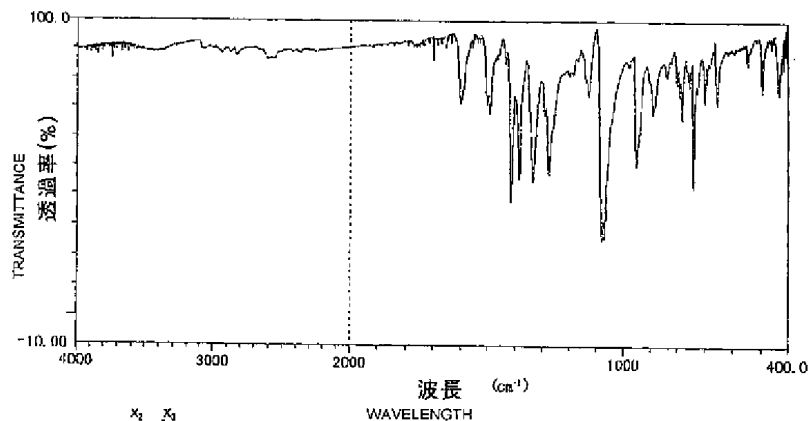
(10) 国際公開番号  
WO 02/14912 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G02B 5/20, 5/22, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06988
- (22) 国際出願日: 2001年8月13日 (13.08.2001) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長尾卓美 (NAGAO, Takumi) [JP/JP], 藤原英資 (FUJIWARA, Eisuke) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP), 森下倫朗 (MORISHITA, Michio) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-247274 2000年8月17日 (17.08.2000) JP  
特願2000-247275 2000年8月17日 (17.08.2000) JP  
特願2000-267937 2000年9月5日 (05.09.2000) JP  
特願2000-267938 2000年9月5日 (05.09.2000) JP  
特願2000-275822 2000年9月12日 (12.09.2000) JP  
特願2000-324893 2000年10月25日 (25.10.2000) JP
- (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR COLOR FILTERS AND COLOR FILTERS

(54) 発明の名称: カラーフィルター用組成物およびカラーフィルター



(57) Abstract: A composition of color filters comprising a coloring material and a binder resin and/or a monomer, characterized by containing as the coloring material at least one phthalocyanine pigment of the general formula (1) or (2): (1) (wherein at least four of  $X_1$  to  $X_{15}$  are each halogeno, and the remainders are each an arbitrary substituent including hydrogen; and M is Ga-Z, Z being an arbitrary substituent) (2) (wherein at least four of  $X_1$  to  $X_{16}$  and at least four of  $X_{17}$  to  $X_{32}$  are each halogeno, and the remainders are each an arbitrary substituent including hydrogen; and M is Ga).

[続葉有]



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

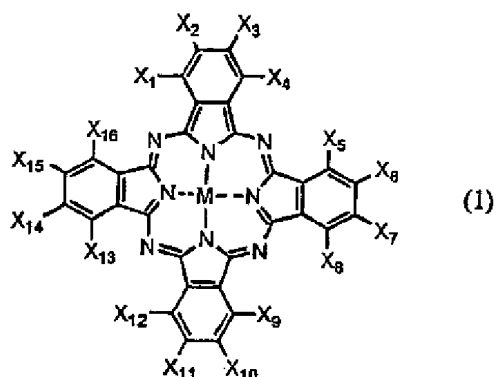
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

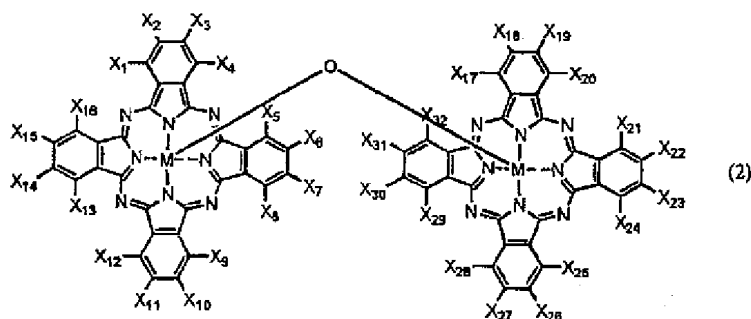
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、色材と、バインダ樹脂及び／又は単量体を含有するカラーフィルター用組成物において、色材として、下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表されるフタロシアニン系顔料を、少なくとも 1 種類含有することを特徴とする。



(式中、 $X_1 \sim X_{16}$  のうち、少なくとも 4 つがハロゲン原子であり、残りは水素原子を含む任意の置換基である。M は、Ga—Z を表し、Z は任意の置換基を表す。)



(式中、 $X_1 \sim X_{16}$  のうち少なくとも 4 つ、及び  $X_{17} \sim X_{32}$  のうち少なくとも 4 つがそれぞれハロゲン原子であり、残りは水素原子を含む任意の置換基である。M は Ga を表す。)

## 明 細 書

### カラーフィルター用組成物およびカラーフィルター

#### <技術分野>

本発明は、液晶表示装置又は固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタ及びカラーフィルターの製造に好適なカラーフィルター用組成物に関する。

#### <背景技術>

液晶表示装置又は固体撮像素子等に用いられるカラーフィルターは、染色法、印刷法、電着法、顔料分散法などにより、ガラス等の透明基板上に赤、緑、青等の微細な画素を形成したものである。これら従来の方法は、以下のような特徴、問題点を有する。

染色法によるカラーフィルターは、ゼラチンやポリビニルアルコール等に感光剤として重クロム酸塩を混合した感光性樹脂により画像を形成した後、染色して製造される。染色法は色再現性の点で優れるが、多色を同一基板上に形成するためには防染工程が必須であり、工程が複雑になる問題点がある。また、染料を使用しているため耐光性に劣る。さらに重クロム酸塩の使用は公害防止の観点から望ましくない。

印刷法によるカラーフィルターは、スクリーン印刷またはフレキソ印刷等の方法で、熱硬化または光硬化インキをガラス基板に転写して製造される。この方法は、画像形成、染色が不要であるため工程が簡略である反面、高精細な画像が得られず、インキの平滑性にも問題がある。

電着法では、顔料または染料を含んだ浴に電極を設けたガラス基板を浸し、電気泳動によりカラーフィルターを形成させる。この方法は、平滑性には優れるが、あらかじめガラス基板に電極を形成しておくことが必要なため、複雑なパターンを形成するのが困難である。

一方、近年の液晶表示素子用カラーフィルターの製造では、生産性が高くかつ微細加工性に優れる点から、顔料を分散した感光性樹脂による製造法（顔料分散法）が主流となっている。この方法は、感光性樹脂に顔料を分散した組成物をガラス等の透明基板上に塗布して塗膜を形成し、これにフォトマスクを介して放射線照射による露光を行い、未露光部を現像処理により除去してパターンを形成するものである。

ところでカラー液晶表示装置としては、装置背面に光源（バックライト）を設け、その透過光により表示する透過型カラー液晶表示装置が一般的であり、カラーフィルターとしては赤（R）、緑（G）および青（B）の三原色を用いる加法混色タイプが用いられる。近年、カラー液晶表示装置の用途は、従来のノートパソコン用以外にモニター用途へも急速に展開しており、カラーフィルターにも高明度化、高色純度化が求められている。

高明度化のためには、CIE（国際照明委員会：Commission Internationale de l'Eclairage）で制定されているXYZ（Yxy）表色系のY値ができるだけ大きいことが求められる。

カラーフィルターの緑色画像のY値を大きくするために、顔料分散法によるカラーフィルターの製造に際しては、顔料の粒径の適正化や配合する黄色顔料の改善が行われているが、未だ十分な性能を得られていない。

また、Y値を大きくするためには、緑色顔料の透過スペクトルの最大波長を最大視感度波長（555nm）あるいはバックライトの発振波長に合わせることが有効であり、そのためには緑色顔料の透過スペクトルを長波長側にシフトさせることが有効である。現在、緑色顔料としては、主にピグメントグリーン7、36（カラーインデックスナンバー）等のハロゲン化銅フタロシアニン系顔料が用いられている。これらはフタロシアニン骨格のベンゼン核にハロゲン原子を導入することにより透過スペクトルを長波長化させたものである。しかしピグメントグリーン7、36は、ベンゼン核上の置換可能な位置のほとんどすべてに、塩素原子又は臭素原子が導入されているため、この手法によりこれ以上長波長化するの

は困難である。

この他、特開平 9-157536 号、特開平 9-171108 号、特開平 11-172138 号、特開平 11-172139 号、特開平 11-302283 号、特開平 11-302284 号、特開平 5-345861 号、特開平 5-78364 号公報等にも、カラーフィルター用色材として、各種フタロシアニン化合物が提案されている。しかしながら、これらフタロシアニン化合物は、いずれも溶媒への溶解性に優れた染料であるため、耐熱性、耐光性において十分な性能を発揮するとは言い難い。

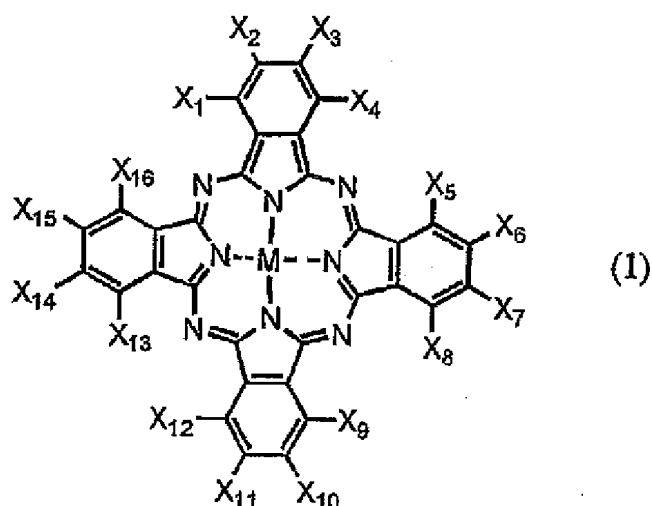
又、特開平 1-282265 号公報にも、カラーフィルター用途として各種フタロシアニン顔料が提案されている。しかし、これらフタロシアニン顔料は、その透過率の長波長側へのシフトが足りず、緑色顔料としての明度が十分でない。

従って、本発明は、高光度カラーフィルターの製造に適した組成物、及びこれを用いて得られる高光度カラーフィルターの提供を目的とする。

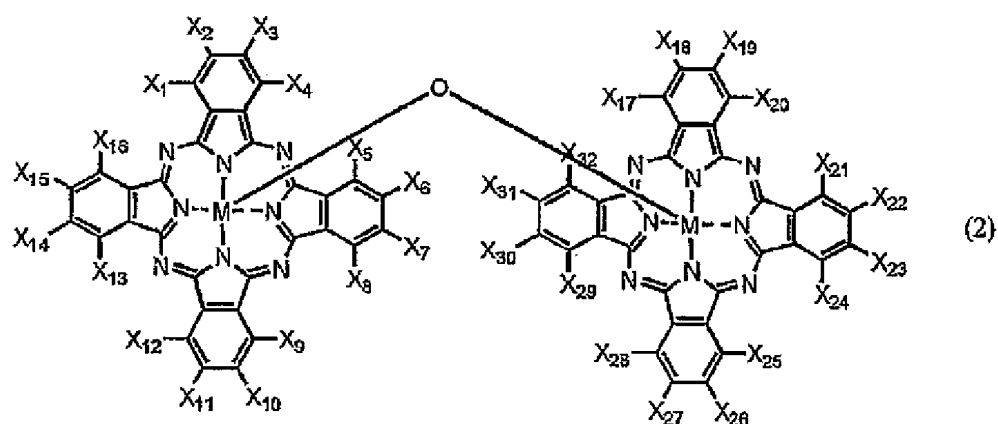
#### <発明の開示>

本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、色材として、透過スペクトルの最大波長が従来のフタロシアニン系顔料よりも長波長のものを使用することによって、Y 値が向上することを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明の第 1 の要旨においては、色材と、バインダ樹脂および／または単量体を含有するカラーフィルター用組成物において、色材として、下記一般式 (1) または下記一般式 (2) で表されるフタロシアニン系顔料を、少なくとも 1 種類含有することを特徴とする。



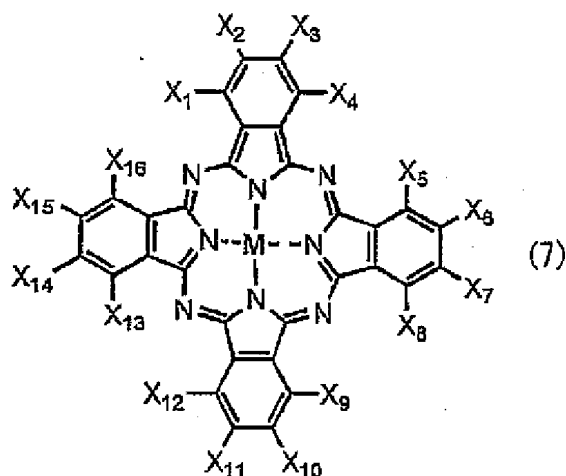
(式中、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち、少なくとも4つがハロゲン原子であり、残りは水素原子を含む任意の置換基である。Mは、Ga—Zを表し、Zは任意の置換基を表す。)



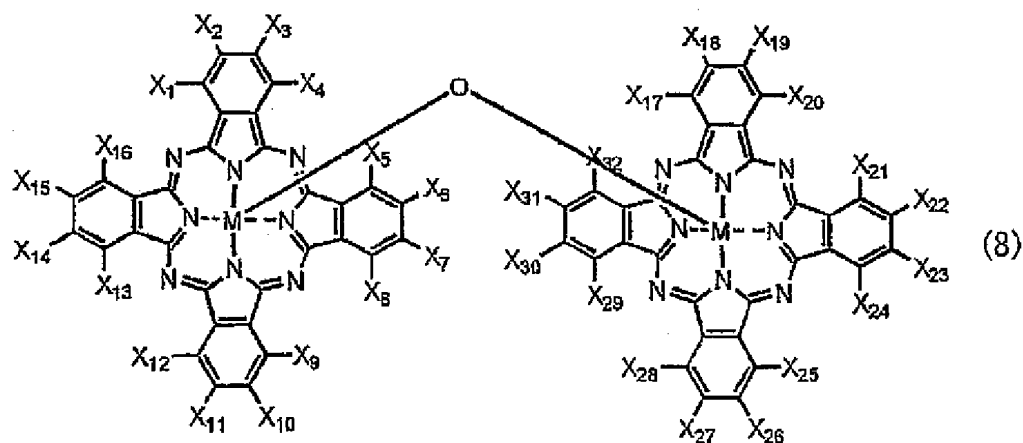
(式中、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち少なくとも4つ、及び $X_{17} \sim X_{32}$ のうち少なくとも4つがそれぞれハロゲン原子であり、残りは水素原子を含む任意の置換基である。MはGaを表す。)

また、本発明の第2の要旨においては、色材と、バインダ樹脂および／または単量体を含有するカラーフィルター用組成物において、色材として、下記一般式

(7) または下記一般式 (8) で表されるフタロシアニン系顔料を、少なくとも 1 種類含有することを特徴とする。



(式中、 $X_1 \sim X_{16}$  のうち少なくとも 4 つがハロゲン原子であり、残りが水素原子を含む任意の置換基を表す。M は V、O、Al-Z、又は In-Z を表し、Z は任意の置換基を表す。)

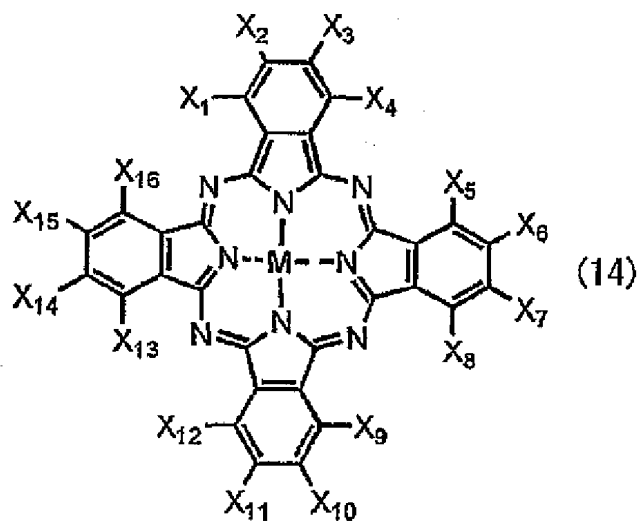


(式中、 $X_1 \sim X_{16}$  のうち少なくとも 4 つ、及び  $X_{17} \sim X_{32}$  のうち少なくとも 4 つがそれぞれハロゲン原子であり、残りが水素原子を含む任意の置換基を表す。M は Al 又は In を表す。)

さらに、本発明の第3の要旨においては、色材としてC. I. ピグメントグリーン7および／またはC. I. ピグメントグリーン36のフタロシアニン系顔料を含有し、かつバインダ樹脂および／または単量体を含有するカラーフィルター用組成物において、さらに、該組成物に含まれるC. I. ピグメントグリーン7およびC. I. ピグメントグリーン36より長波長の最大透過率波長を有するフタロシアニン系顔料を含むことを特徴とする。

さらに、本発明の第4の要旨は、これらのカラーフィルター用組成物を用いて形成されることを特徴とするカラーフィルターに係るものである。

さらに、本発明の第5の要旨は、下記一般式(14)で表されるフタロシアニン系化合物に係るものである。



(式中、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_{10}$ 、 $X_{11}$ はハロゲン原子であり、 $X_1$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、 $X_8$ 、 $X_9$ 、 $X_{12}$ は水素原子である。 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ 、 $X_{15}$ 、 $X_{16}$ のうち、いずれか一つがメトキシ基、スルホン酸基又はニトロ基であり、残りの3つが水素原子である。 $M$ は、Ga-Zを表し、Zは任意の置換基を表す。)



### <図面の簡単な説明>

図1は、製造例3で得られたフタロシアニン系化合物のIRスペクトルである。

図2は、製造例3で得られたフタロシアニン系化合物のMASSスペクトル[DCI (-)]である。

図3は、製造例3で得られたフタロシアニン系化合物のMASSスペクトル[DCI (+)]である。

図4は、製造例4で得られたフタロシアニン系化合物のIRスペクトルである。

図5は、製造例4で得られたフタロシアニン系化合物のMASSスペクトル[DCI (-)]である。

図6は、製造例4で得られたフタロシアニン系化合物のMASSスペクトル[DCI (+)]である。

図7は、製造例5で得られたフタロシアニン系化合物のIRスペクトルである。

図8は、製造例5で得られたフタロシアニン系化合物のMASSスペクトル[MALDI (-)]である。

図9は、図8の拡大図である。

### <発明を実施するための最良の形態>

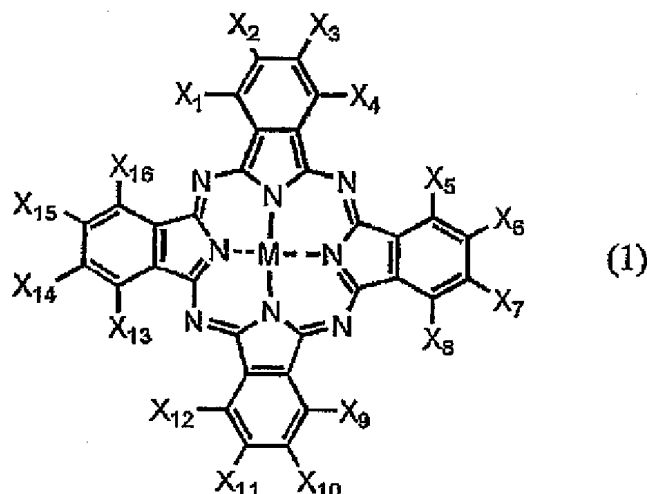
以下本発明につき詳細に説明する。

本発明の特徴の1つは、従来用いられてきたフタロシアニン系の緑色顔料よりも透過スペクトルの最大波長が長波長のものを色材として使用する点にある。このような特定のフタロシアニン化合物としては具体的には、中心金属としてGa-Z、VO、Al-Z、In-Z（Zは任意の基）を有するフタロシアニン化合物を挙げることができる。本発明で使用するこのようなフタロシアニン系顔料は、耐候性等種々の特性にすぐれている点で、エーテル系溶媒をはじめとする有機溶媒等使用する溶媒に対して不溶性を有し、通常溶媒中に分散し存在する。

以下、本発明の具体的態様を便宜上3つに分けてそれぞれ説明するが、これら

の態様は相互に重複し得るものである。

本発明の第1の態様に係るカラーフィルター用組成物において、色材として用いるフタロシアニン系顔料は、一般式(1)で示されるものである。



フタロシアニン骨格のベンゼン核に結合している、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち、少なくとも4個はハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のいずれでもよいが、フッ素、塩素、臭素が好ましく、特に塩素、臭素が好ましい。フタロシアニン骨格に結合するハロゲン原子は、4個以上であることが必要であり、好ましくは6個以上である。例えば、6～10個のハロゲン原子を有するものが好適に用いられる。ハロゲンの種類、置換位置によっては8個以上のハロゲン原子を有するものが好ましいこともある。また、1つの分子内に複数種のハロゲン原子が結合していても良い。

ハロゲン原子の結合位置は、特に制限されないが、透過スペクトルの測定結果から、 $X_2, X_3, X_6, X_7, X_{10}, X_{11}, X_{14}, X_{15}$ のいずれかであることが好ましい。

残りの位置に結合する置換基は特に限定されず、水素原子を含む任意の置換基(本明細書において、「水素原子を含む任意の置換基」とは、水素原子であるか又

は水素原子を置換し得る任意の基を意味する。以下同じ。)を用いることができる。好ましいのは、水素原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アラルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニル基、アルコキシアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、フルオロアルキルチオ基、カルボキシル基、ホルミル基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノスルホニル基、アルキルアミノスルホン酸塩基、クロロスルホン基、カルバミド基、スルホンアミド基、脂肪族複素環基、及び芳香族複素環基、等である。

アルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキルアミノ基が用いられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基が用いられる。さらには、シクロプロピル基、シクロブチル基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数3～6の環状のアルキル基も用いられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基が用いられる。さらには、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数3～6の環状のアルコキシ基も用いられる。

アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキルチオ基が用いられる。さらには、シクロプロピルチオ基、シク

ロブチルチオ基等の炭素数 3～10、好ましくは炭素数 3～6 の環状のアルキルチオ基も用いられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6～10 のアリール基が用いられる。

アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数 6～10 のアリールオキシ基が用いられる。

アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等の炭素数 6～10 のアリールチオ基が用いられる。

アラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基等の炭素数 7～14 のアラルキル基が用いられる。

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素数 2～11、好ましくは炭素数 2～5 の直鎖または分岐のアルケニル基が用いられる。さらには、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル等の炭素数 3～10、好ましくは炭素数 3～6 の環状のアルケニル基も用いられる。

アルケニルオキシ基としては、例えば、プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基等の炭素数 3～11、好ましくは炭素数 2～5 の直鎖または分岐のアルケニルオキシ基が用いられる。

アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等の炭素数 2～11、好ましくは炭素数 2～5 の直鎖または分岐のアルキルカルボニル基が用いられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基等の炭素数 2～11、好ましくは炭素数 2～5 の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基が用いられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカ

ルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数2~11、好ましくは炭素数2~5の直鎖または分岐のアルキルカルボニルオキシ基が用いられる。

アルキルアミノカルボニル基としては、例えば、メチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6のアルキルアミノカルボニル基が用いられる。

アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等の炭素数2~11、好ましくは炭素数2~5の直鎖または分岐のアルコキシアルキル基が用いられる。

フルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~4の直鎖または分岐のフルオロアルキル基が用いられる。

フルオロアルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロポキシ基、ヘプタフルオロイソプロポキシ基、パーフルオロ-*n*-ブトキシ基、パーフルオロ-*tert*-ブトキシ基、パーフルオロ-*sec*-ブトキシ基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~4の直鎖または分岐のフルオロアルコキシ基が用いられる。

フルオロアルキルチオ基としては、例えば、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、パーフルオロ-*n*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*tert*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*sec*-ブチルチオ基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~4の直鎖または分岐のフルオロアルキルチオ基が用いられる。

アルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホ

ニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキルスルホニル基が用いられる。

アルキルアミノスルホニル基としては、例えば、メチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6のアルキルアミノスルホニル基が用いられる。

アルキルアミノスルホン酸塩基としては、例えば、メチルアミノスルホン酸塩基、エチルアミノスルホン酸塩基、ジメチルアミノスルホン酸塩基、ジエチルアミノスルホン酸塩基等の炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6のアルキルアミノスルホン酸塩基が用いられる。

脂肪族複素環基としては、例えば、モルフォリン環、ピペリジン環等の脂肪族複素環基が用いられる。

芳香族複素環基としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオール環、ビリジン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、トリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環等の芳香族複素環基が用いられる。

尚、これら置換基は、さらに上に挙げた置換基を有していてもよい。

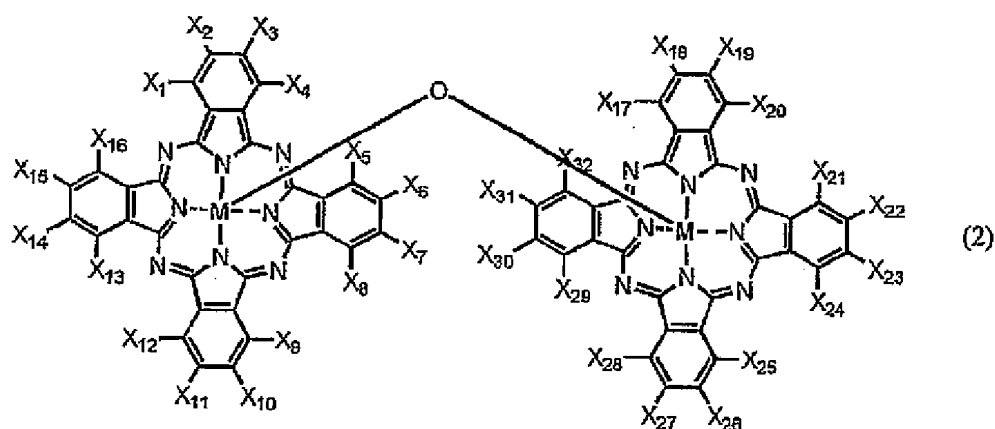
上記の中でも特に好ましい、ハロゲン原子以外の置換基は、水素原子、メトキシ基、スルホン酸基及びニトロ基であり、最も好ましくは水素原子である。

ハロゲン原子、及び水素原子以外の置換基の数は、置換基の大きさ等にもよるが、顔料としての性質を保つために、8個以下が好ましく、4個以下がさらに好ましく、2個以下が最も好ましい。

一般式(1)中の、フタロシアニン系化合物の中心部分は、Ga-Zの構造である。ガリウムが中心に配位することによって、他の金属が配位した場合と比較して、透過スペクトルの形状がシャープになり、色純度に優れた顔料となる。ガ

リウムに結合しているZとしては、任意の基を使用できるが、通常ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基又はアリアルオキシ基のいずれか、好ましくはハロゲン原子または水酸基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のいずれでもよいが、フッ素、塩素、臭素が好ましく、特に塩素、臭素が好ましい。アルコキシ基としては、アルキル基の炭素数が8以下であることが好ましく、4以下であることが特に好ましい。アリアルオキシ基である場合は、酸素に結合したアリアル基が、フェニル基、ナフチル基、ビリジル基、キノリル基等であることが好ましい。

本発明の第1の態様に係るカラーフィルター用組成物において色材として用いる、フタロシアニン系顔料は、一般式(2)に示される、中心金属に配位した酸素原子を介して2個のフタロシアニンが結合した二量体であってもよい。



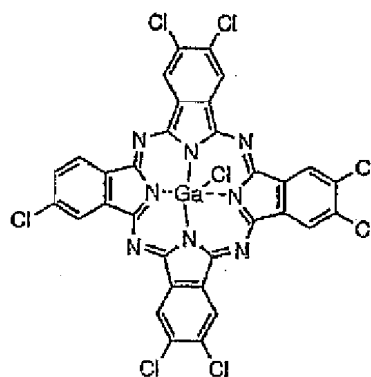
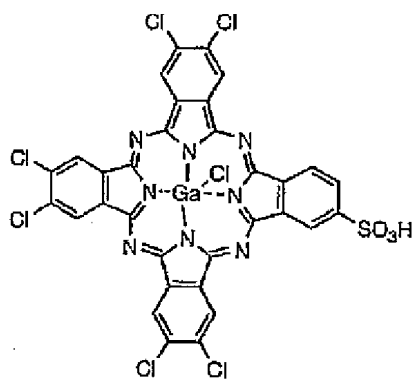
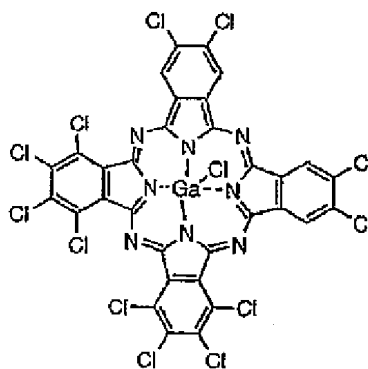
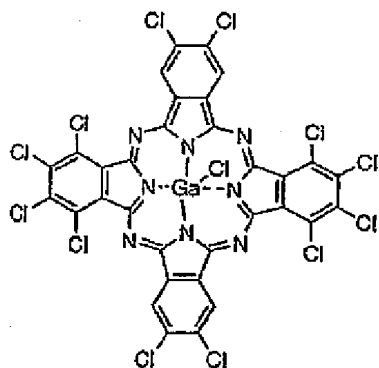
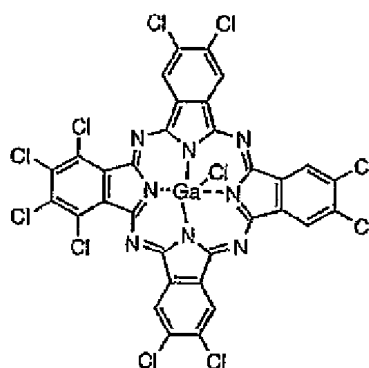
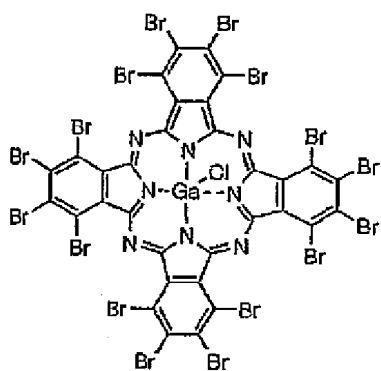
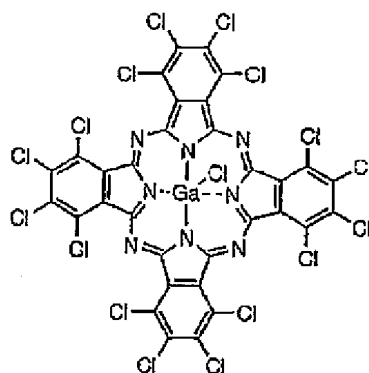
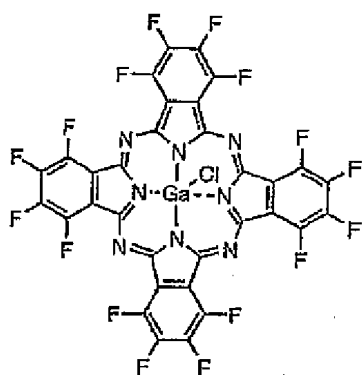
この二量体におけるフタロシアニン構造部分は、一般式(1)と同様である。すなわち、X<sub>1</sub>~X<sub>16</sub>のうち少なくとも4つ、及びX<sub>17</sub>~X<sub>32</sub>のうち少なくとも4つはそれぞれハロゲン原子であり、また、ハロゲン原子以外の置換基としては一般式(1)におけると同様のものが挙げられる。尚、二量体を構成する各フタロシアニン部分は、同一であっても、異なってもよい。

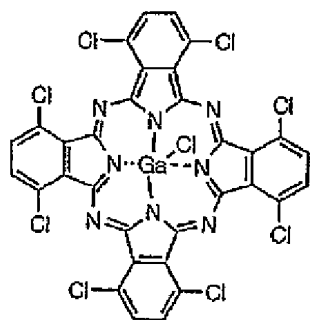
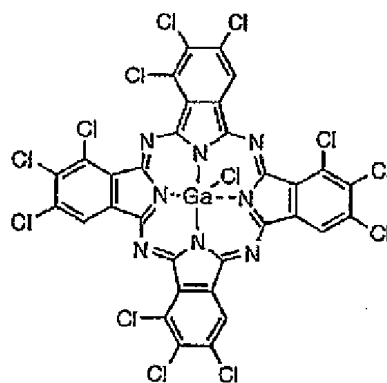
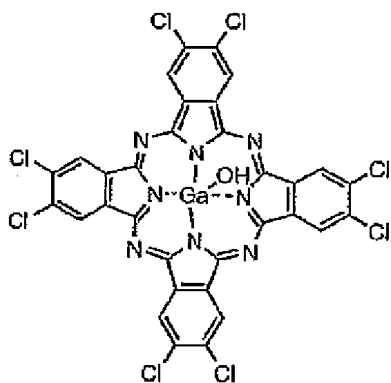
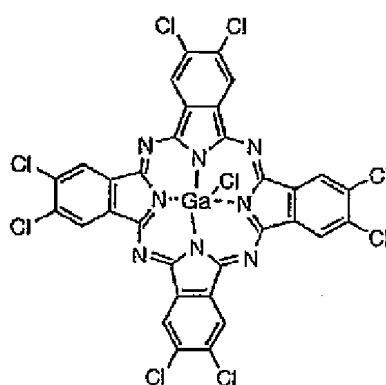
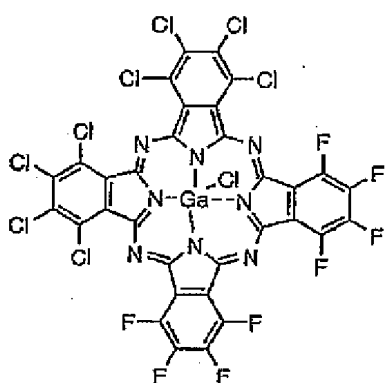
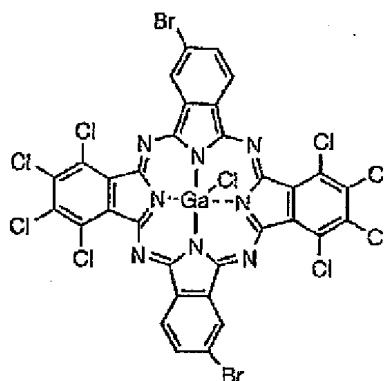
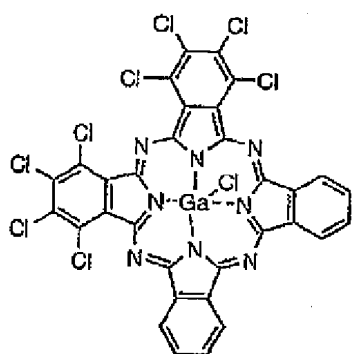
本発明の第1の態様に係るカラーフィルター用組成物は、一般式(1)または一般式(2)で表されるフタロシアニン系顔料の少なくともいずれか一方を含有している。すなわち、一般式(1)または一般式(2)で表されるフタロシアニ

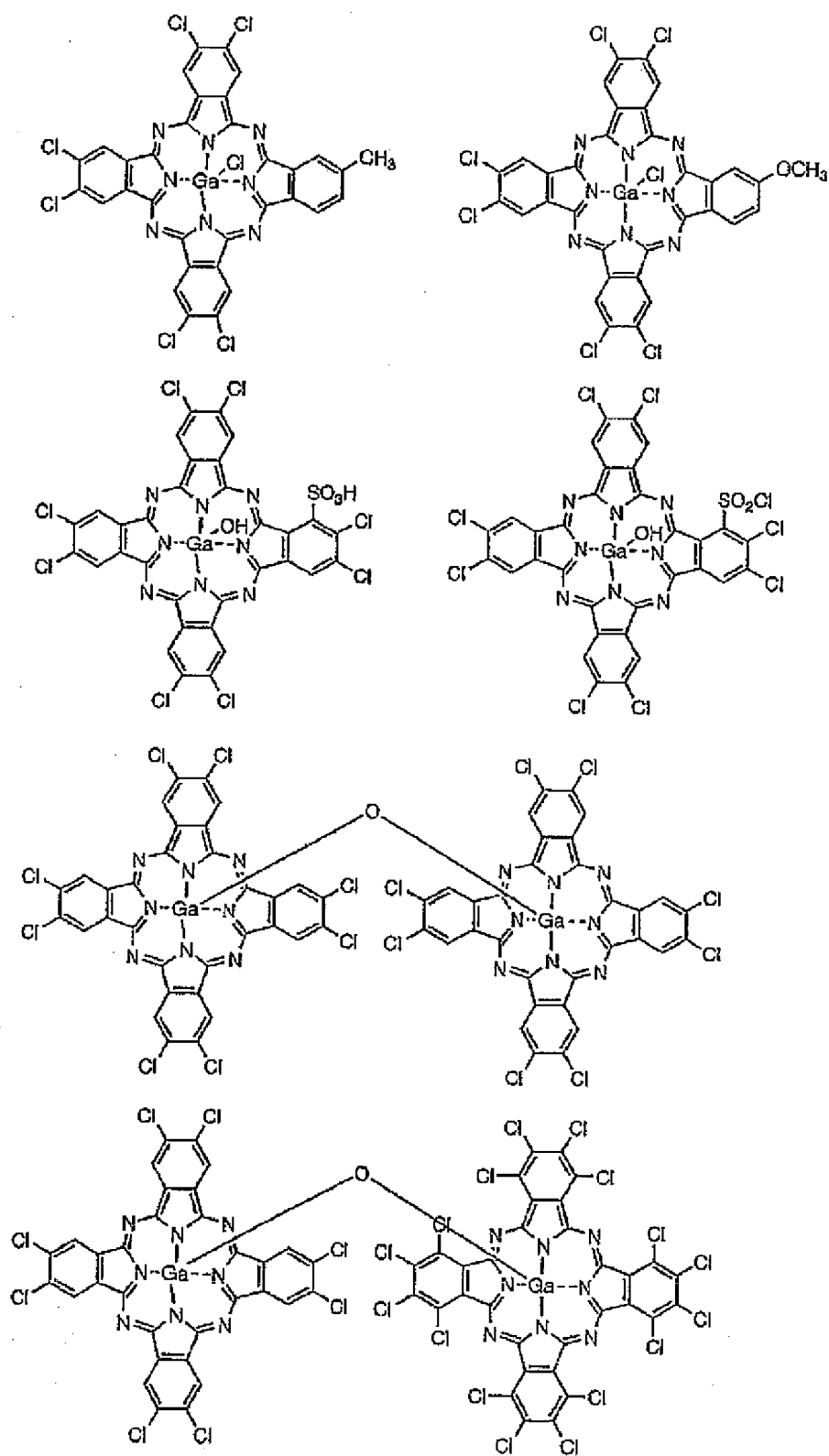
ン系顔料は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

本発明の第1の態様において色材として用いるフタロシアニン系顔料についてそのいくつかを下記に例示する。

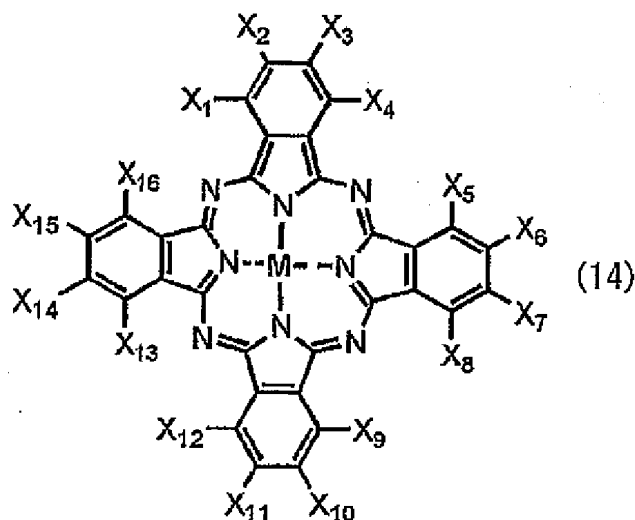








これらの顔料の内、下記一般式(14)で表されるフタロシアニン系化合物は、新規の顔料として、カラーフィルターをはじめ様々な用途に使用することができる。



(式中、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_{10}$ 、 $X_{11}$ はハロゲン原子であり、 $X_1$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、 $X_8$ 、 $X_9$ 、 $X_{12}$ は水素原子である。 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ 、 $X_{15}$ 、 $X_{16}$ のうち、いずれか一つがメトキシ基、スルホン酸基又はニトロ基であり、残りの3つが水素原子である。 $M$ は、Ga-Zを表し、Zはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基又はアールオキシ基等の任意の置換基を表す。)

これらのフタロシアニン系顔料は、例えば、フタロニトリル、フタル酸、フタル酸無水物、フタルイミド、ジイミノイソインドリン等のハロゲン化物と、必要に応じて、これらの無置換体やハロゲン以外で置換されたものとの混合物を出発原料として、これを塩化ガリウム、臭化ガリウム等のガリウム化合物と加熱する公知の方法によって合成することができる。

また、二種類以上の混合物を出発原料とすると、いずれかのベンゼン核に異なった置換基が結合したフタロシアニンを合成することができる。

さらに、フタロニトリル、フタル酸無水物、フタルイミド、ジイミノイソイン

ドリン等の、ハロゲン以外での置換体または無置換体を出発原料として、ハロゲン以外で置換又は無置換フタロシアニンを合成した後、公知の方法によりハロゲン化を行っても良い。

中心のガリウムに水酸基を配位させるには、例えばクロロガリウムフタロシアニンを公知の方法で加水分解すればよい。また、中心のガリウムにアルコキシ基を配位させるには、例えば、クロロガリウムフタロシアニン又はヒドロキシガリウムフタロシアニンを、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で加熱処理する方法が用いられる。この際、アルコール溶媒に、ナトリウムアルコキサイド、水素化ナトリウム等の塩基を共存させてもよい。また、中心のガリウムにアリアルオキシ基を配位させるためには、例えば、クロロガリウムフタロシアニン又はヒドロキシガリウムフタロシアニンを、芳香族化合物のヒドロキシ誘導体等を含む溶媒中で加熱処理する方法が用いられる。この際、芳香族化合物のヒドロキシ誘導体等を含む溶媒に、ナトリウムアルコキサイド、水素化ナトリウム等の塩基を共存させてもよい。

二量体は、例えばクロロガリウムフタロシアニンを合成した後、公知の方法により加水分解することによりヒドロキシガリウムフタロシアニンとし、さらに有機溶媒中で加熱脱水することにより得ることが出来る。

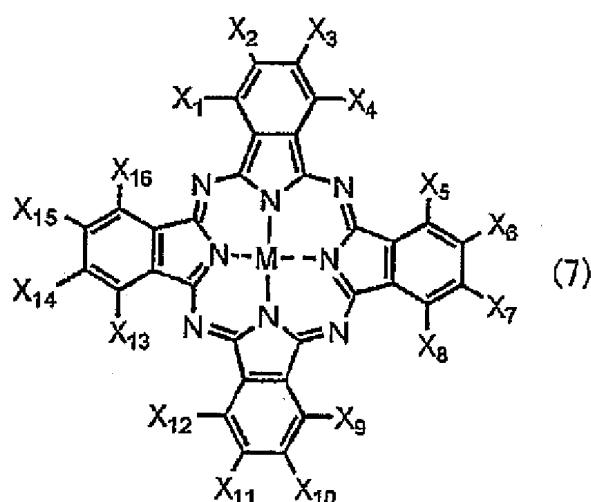
なお、合成により得られたフタロシアニン系顔料は、粒径が不均一で、そのままではカラーフィルター用組成物として使用するには適さない場合が多い。またいくつかの結晶型のものが混在していることもある。従って、通常は、合成により得られたフタロシアニン又はその二量体に、いわゆる顔料化と呼ばれる操作を行い、粒子径や結晶型を所望のものに調整する。顔料化の方法としては、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸等の強酸あるいはこれらの混合物に顔料を溶解してこれを多量の水に注いで微細顔料を生成させるアシッドペースト法、同様に強酸に顔料を分散してこれを多量の水に注いで微細顔料を生成させるアシッドスラリー法などがある。さらに別法として、ボールミルあるいはニーダー等を用い、フタロシアニン又はその二量体に塩化ナトリウム等の無機塩、及び溶剤

を加え摩砕した後に無機塩、及び溶剤を除去することにより微細顔料を得るソルトミリング法等がある。また粒径が細かすぎる場合には有機溶剤中で加熱処理をして結晶成長させる方法もある。

本発明においては、上記いずれの方法で顔料化したものも用いることができるが、アシッドペースト法、アシッドスラリー法または溶剤処理を用いることが好ましい。アシッドペースト法またはアシッドスラリー法にて顔料化する場合には強酸での処理後にアルカリ等で中和することが好ましいが、この時にアルカリ性にするとは透過スペクトルが変化する場合があるので注意が必要である。強酸としては濃硫酸を使用することが好ましい。また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法にて顔料化した場合、フタロシアニン骨格にスルホン基等が導入される場合がある。さらに中心金属がGa、Al、In等の場合にはZのハロゲンがヒドロキシに置換される場合や二量体を形成する場合があり、複数の化合物の混合物となる場合がある。

また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法での処理後に溶剤処理を組み合わせると顔料化すると透過率の向上が見られるのでより好ましい。溶媒処理に使用する溶剤としては後述のカラーフィルター用組成物に使用する溶剤と同様のものがあげられ、同じ溶剤で加熱処理をすることが好ましい。

本発明の第2の態様に係るカラーフィルター用組成物において、色材として用いるフタロシアニン系顔料は、一般式(7)で示されるものである。



フタロシアニン骨格のベンゼン核に結合している、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち、少なくとも4個はハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のいずれでもよいが、フッ素、塩素、臭素が好ましく、特に塩素、臭素が好ましい。フタロシアニン骨格に結合するハロゲン原子は、4個以上であることが必要であり、好ましくは6個以上、さらに好ましくは8個以上である。例えば、6～10個のハロゲン原子を有するものが用いられる。ただし、通常フタロシアニン骨格に結合するハロゲン原子の数は16個以下である。また、1つの分子内に複数種のハロゲン原子が結合していても良い。

残りの位置に結合する置換基は、水素原子を含む任意の置換基であるが、顔料として低い溶解性を確保する意味で、オルト位に置換基を有するフェノキシ基のような、溶媒に対する溶解性が高くなるような置換基はあまり好ましくない傾向にあり、水素原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6の環状アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～6の環状のアルコキシ基、炭素数1～4のアルキルチオ基、炭素数3～6の環状のアルキルチオ基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数3～6の環状のアルケニル基、炭素数2～5のアルケニルオキシ基、炭素数2～5のアルキルカルボニル基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素数2～5のアルキル

カルボニルオキシ基、炭素数1～6のアルキルアミノカルボニル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルコキシ基、炭素数1～4のフルオロアルキルチオ基、カルボキシ基、ホルミル基、スルホン酸基、炭素数1～4のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルアミノスルホニル基、炭素数1～6のアルキルアミノスルホン酸塩基、クロロスルホン基、カルバミド基、スルホンアミド基、脂肪族複素環基、又は芳香族複素環基から任意に選ぶのが好ましい。

炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数3～6の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基等が用いられる。

炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数3～6の環状のアルコキシ基としては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基等が用いられる。

炭素数1～4のアルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数3～6の環状のアルキルチオ基としては、例えば、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基等が用いられる。

炭素数2～5のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数3～6の環状のアルケニル基としては、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル等が用いられる。

炭素数2～5のアルケニルオキシ基としては、例えば、プロペニルオキシ基、



ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数 2～5 のアルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数 2～5 のアルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数 1～6 のアルキルアミノカルボニル基としては、例えば、メチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ジェチルアミノカルボニル基等が用いられる。

炭素数 1～4 のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数 1～4 のフルオロアルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロポキシ基、ヘプタフルオロイソプロポキシ基、パーフルオロ-*n*-ブトキシ基、パーフルオロ-*tert*-ブトキシ基、パーフルオロ-*sec*-ブトキシ基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数 1～4 のフルオロアルキルチオ基としては、例えば、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、パーフルオロ-*n*-ブチルチオ基、パーフ

ルオローtert-ブチルチオ基、パーフルオローsec-ブチルチオ基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数1～4のアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、n-ブチルスルホニル基、tert-ブチルスルホニル基、sec-ブチルスルホニル基等の直鎖または分岐のものが用いられる。

炭素数1～6のアルキルアミノスルホニル基としては、例えば、メチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ジェチルアミノスルホニル基等が用いられる。

炭素数1～6のアルキルアミノスルホン酸塩基としては、例えば、メチルアミノスルホン酸塩基、エチルアミノスルホン酸塩基、ジメチルアミノスルホン酸塩基、ジェチルアミノスルホン酸塩基等が用いられる。

脂肪族複素環基としては、例えば、モルフォリン環、ピペリジン環等が用いられる。

芳香族複素環基としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオール環、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、トリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環等が用いられる。

尚、これら置換基は、さらに上に挙げた置換基を有していてもよい。

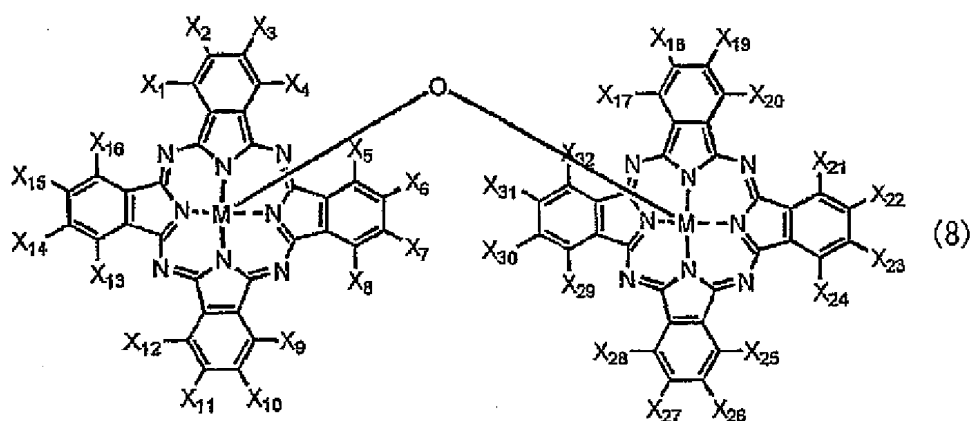
上記の中でも特に好ましい、ハロゲン原子以外の置換基は水素原子である。

ハロゲン原子、及び水素原子以外の置換基の数は、置換基の大きさ等にもよるが、顔料としての性質を保つために、2個以下であることが好ましい。

一般式(7)中の、フタロシアニン系化合物の中心部分は、通常VO、Al-Z、In-Zの構造である。アルミニウム又はインジウムに結合しているZは、任意の置換基であるが、通常ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基又はアリアルコキシ基のいずれか、好ましくはハロゲン原子または水酸基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のいずれでもよいが、フッ素、塩素、

臭素が好ましく、特に塩素、臭素が好ましい。アルコキシ基としては、アルキル基の炭素数が8以下であることが好ましく、4以下であることが特に好ましい。アリールオキシ基である場合は、酸素に結合したアリール基が、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、キノリル基等であることが好ましい。

また、フタロシアニンの中心金属がAl又はInの場合には、本発明の第2の態様に係るカラーフィルター用組成物において色材として用いるフタロシアニン系顔料は、一般式(8)に示される、中心金属に配位した酸素原子を介して2個のフタロシアニンが結合した二量体であってもよい。

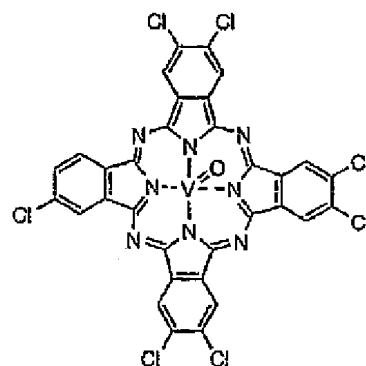
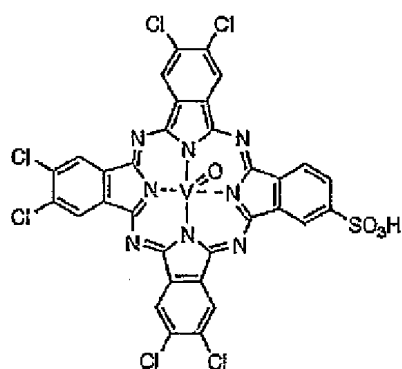
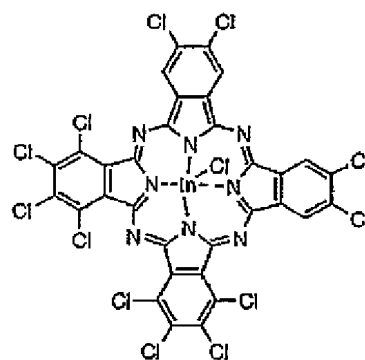
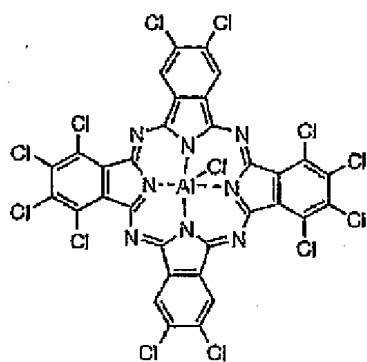
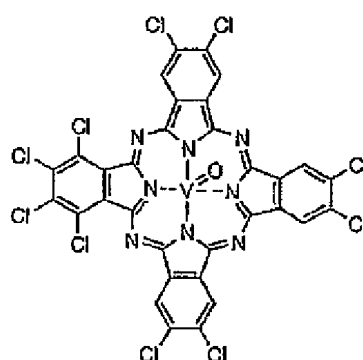
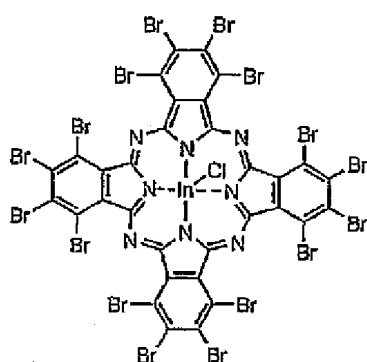
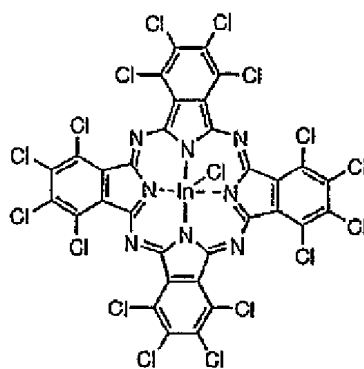
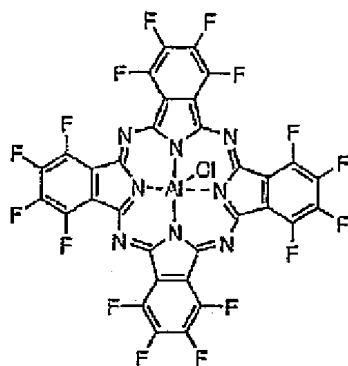


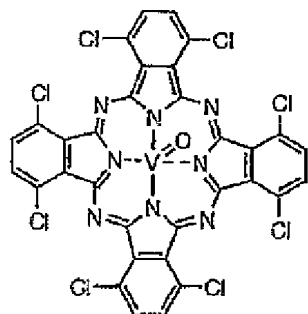
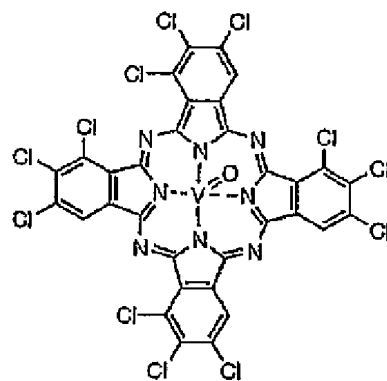
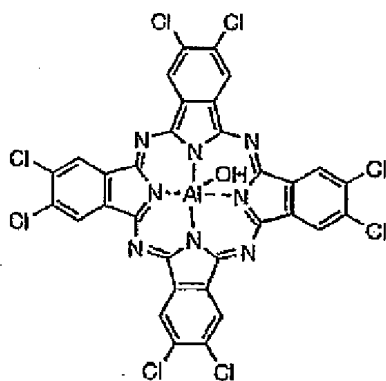
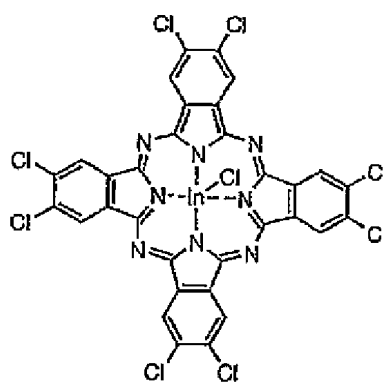
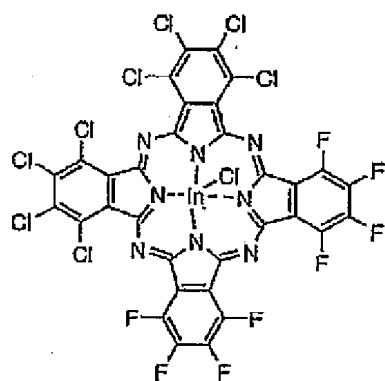
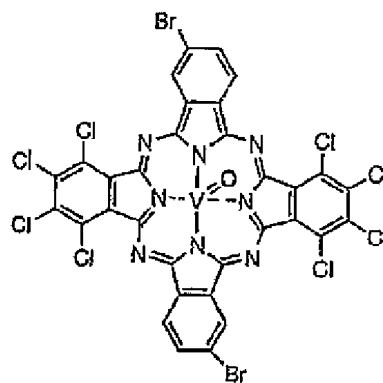
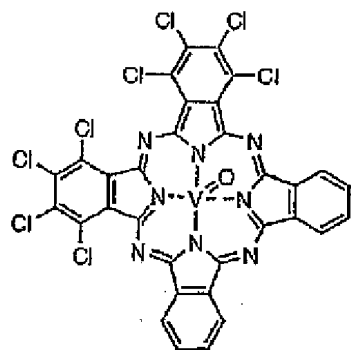
この二量体におけるフタロシアニン構造部分は、一般式(7)と同様である。すなわち、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち少なくとも4つ、及び $X_{17} \sim X_{32}$ のうち少なくとも4つはそれぞれハロゲン原子でなければならず、また、ハロゲン原子以外の置換基としては、一般式(7)におけると同様のものが用いられる。

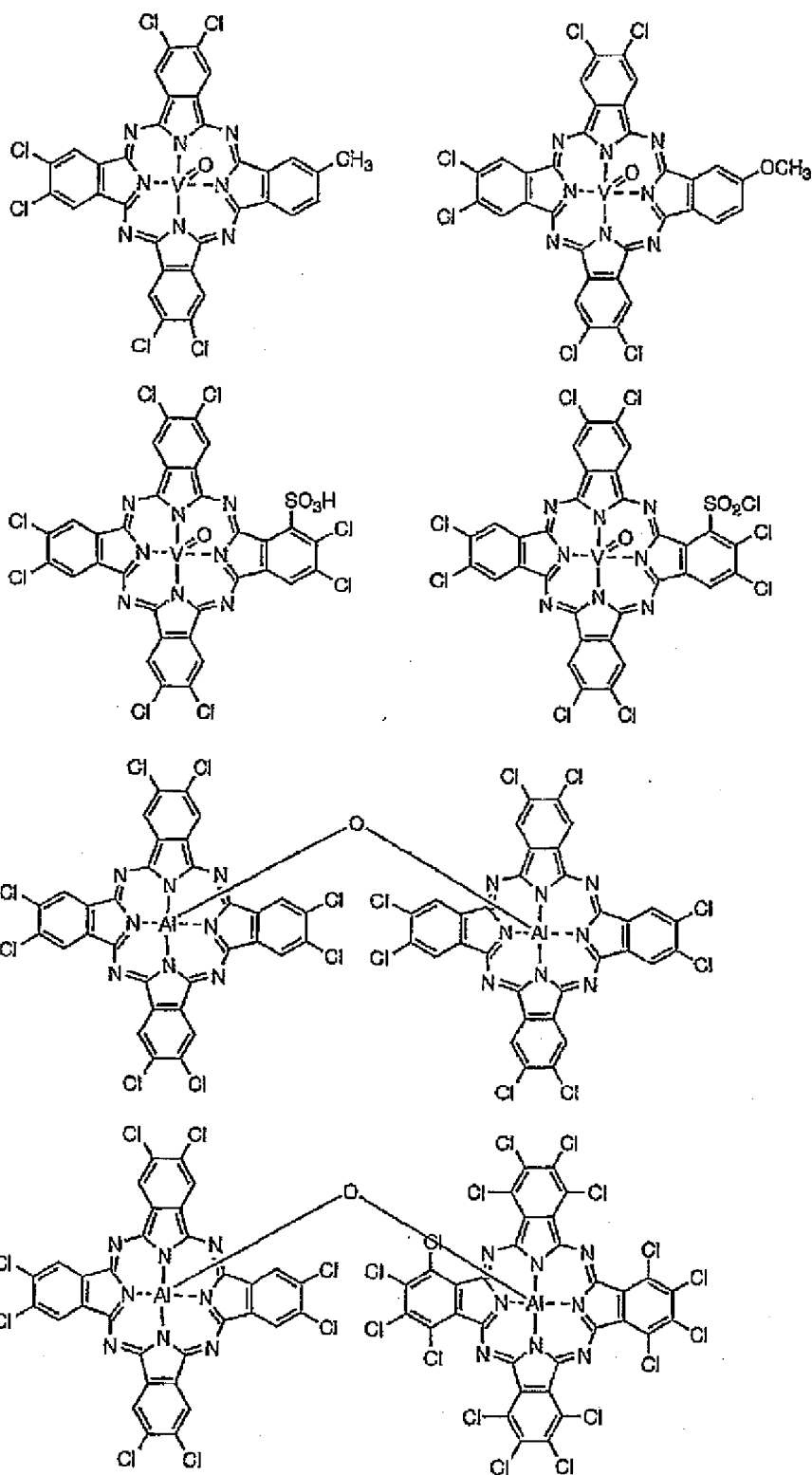
尚、 $X_1 \sim X_{16}$ 及び $X_{17} \sim X_{32}$ のうち、ハロゲン原子及び水素原子以外の置換基はそれぞれ2個以下であることが好ましい。また、二量体を構成する各フタロシアニン部分は、同一であっても、異なってもよい。

本発明の第2の態様に係るカラーフィルター用組成物は、一般式(7)または一般式(8)で表されるフタロシアニン系顔料の少なくともいずれか一方を含有している。すなわち、一般式(7)または一般式(8)で表されるフタロシアニン系顔料は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

本発明の第2の態様で色材として用いるフタロシアニン系顔料についてそのいくつかを下記に例示する。







これらのフタロシアニン系顔料は、例えば、フタロニトリル、フタル酸、フタル酸無水物、フタルイミド、ジイミノイソインドリン等のハロゲン化物と、必要に応じて、これらの無置換体やハロゲン以外で置換されたものとの混合物を出発原料として、これを塩化バナジウム、塩化アルミニウム、塩化インジウム等の金属化合物と加熱する公知の方法によって合成することができる。

また、二種類以上の混合物を出発原料とすると、いずれかのベンゼン核に異なった置換基が結合したフタロシアニンを合成することができる。

さらに、フタロニトリル、フタル酸無水物、フタルイミド、ジイミノイソインドリン等の、ハロゲン以外での置換体または無置換体を出発原料として、ハロゲン以外で置換又は無置換フタロシアニンを合成した後、公知の方法によりハロゲン化を行っても良い。

中心のアルミニウム、インジウムに水酸基を配位させるには、例えばクロロアルミニウムフタロシアニン又はクロロインジウムフタロシアニンを公知の方法で加水分解すればよい。

中心のアルミニウム、インジウムにアルコキシ基を配位させるには、例えば、クロロアルミニウムフタロシアニン若しくはクロロインジウムフタロシアニン又は、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン若しくはヒドロキシインジウムフタロシアニンを、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で加熱処理する方法が用いられる。この際、アルコール溶媒に、ナトリウムアルコキサイド、水素化ナトリウム等の塩基を共存させてもよい。

中心のアルミニウム、インジウムにアリアルオキシ基を配位させるためには、例えば、クロロアルミニウムフタロシアニン若しくはクロロインジウムフタロシアニン又は、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン若しくはヒドロキシインジウムフタロシアニンを、芳香族化合物のヒドロキシ誘導体等を含む溶媒中で加熱処理する方法が用いられる。この際、芳香族化合物のヒドロキシ誘導体等を含む溶媒に、ナトリウムアルコキサイド、水素化ナトリウム等の塩基を共存させてもよい。



二量体は、例えばクロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニンを合成した後、公知の方法により加水分解することによりヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニンとし、さらに有機溶媒中で加熱脱水することにより得ることが出来る。

なお、合成により得られたフタロシアニン系顔料は、粒径が不均一で、そのままではカラーフィルター用組成物として使用するには適さない場合が多い。またいくつかの結晶型のものが混在していることもある。従って、通常は、合成により得られたフタロシアニン又はその二量体に、いわゆる顔料化と呼ばれる操作を行い、粒子径や結晶型を所望のものに調整する。顔料化の方法としては、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸等の強酸あるいはこれらの混合物に顔料を溶解してこれを多量の水に注いで微細顔料を生成させるアシッドペースト法、同様に強酸に顔料を分散してこれを多量の水に注いで微細顔料を生成させるアシッドスラリー法などがある。さらに別法として、ボールミルあるいはニーダー等を用い、フタロシアニン又はその二量体に塩化ナトリウム等の無機塩、及び溶剤を加え摩砕した後に無機塩、及び溶剤を除去することにより微細顔料を得るソルトミリング法等がある。また粒径が細かすぎる場合には有機溶剤中で加熱処理をして結晶成長させる方法もある。

本発明においては、上記いずれの方法で顔料化したものも用いることができるが、アシッドペースト法、アシッドスラリー法または溶剤処理を用いることが好ましい。アシッドペースト法またはアシッドスラリー法にて顔料化する場合には強酸での処理後にアルカリ等で中和することが好ましいが、この時にアルカリ性にすることは透過スペクトルが変化する場合があるので注意が必要である。強酸としては濃硫酸を使用することが好ましい。また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法にて顔料化した場合、フタロシアニン骨格にスルホン基等が導入される場合がある。さらに中心金属がGa、Al、In等の場合にはZのハロゲンがヒドロキシに置換される場合や二量体を形成する場合があり、複数の化合物の混合物となる場合がある。

また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法での処理後に溶剤処理を組み合わせると顔料化すると透過率の向上が見られるのでより好ましい。溶媒処理に使用する溶剤としては後述のカラーフィルター用組成物に使用する溶剤と同様のものがあげられ、同じ溶剤で加熱処理をすることが好ましい。

本発明の第3の態様に係るカラーフィルター用組成物において、色材としてピグメントグリーン7（以下、PG7と称することがある）及び／またはピグメントグリーン36（以下、PG36と称することがある）と共に、使用したこれら顔料よりも長波長の最大透過率波長を有するフタロシアニン系顔料を併用する。

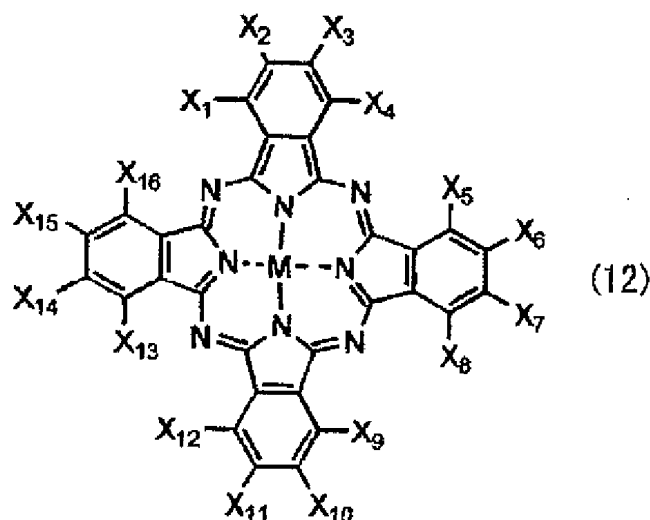
このようなフタロシアニン系顔料の中心金属としては、Cu、Ni、Co、Fe、Zn、Pd、Mg、Ru、Rh、Pt、Mn、Ti、Be、Ca、Ba、Cd、Hg、Pb、Sn、Ag、Au等2価の金属；Al-Z、In-Z、Ga-Z、Tl-Z、Mn-Z、Fe-Z、Ru-Z等の $L^1$ -Z（但し、 $L^1$ は3価の金属、Zは任意の置換基を表す）で表される3価の置換金属；Si-Z<sub>2</sub>、Ge-Z<sub>2</sub>、Sn-Z<sub>2</sub>、Ti-Z<sub>2</sub>、Cr-Z<sub>2</sub>、Zr-Z<sub>2</sub>、Mn-Z<sub>2</sub>等の $L^2$ -Z<sub>2</sub>（但し、 $L^2$ は4価の金属、Zは任意の置換基を表し、2個のZは同じでも異なってもよい。）で表される4価の置換金属；V=O、Mn=O、Ti=O等の $L^3$ =Oで表されるオキシ金属；またはランタニド類が挙げられる。また、中心金属として上記 $L^1$ または $L^2$ -Zを有し、当該 $L^1$ または $L^2$ が酸素原子を介して他のフタロシアニン系化合物の中心金属と結合してなる2量体も好ましく使用される。

なお、上記においてZは任意の置換基であるが、中でもハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基またはアリールオキシ基が好ましい。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基などの、アルキル鎖部分が直鎖、分岐、または環状である炭素数1～8、好ましくは1～4であるアルコキシ基；フェノキシ基、ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、キノリルオキシ基などの、アリール部分が5員環、6員環、5員環および／または6員環の2または3縮合環のいずれかである、アリ

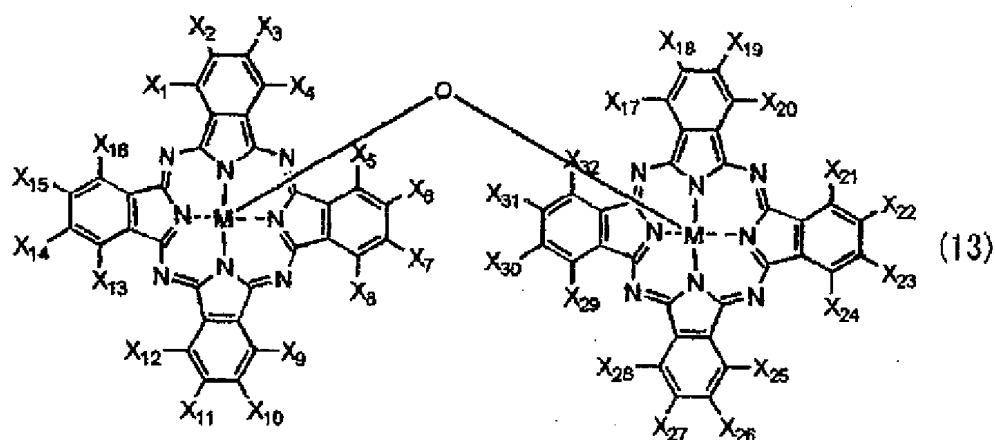
ールオキシ基などが挙げられる。

中心金属として、より好ましくはCu、Ni、Co、Fe、Zn、Pd、Mg、Al-Z、In-Z、Ga-Z、Fe-Z、Si-Z<sub>2</sub>、Sn-Z<sub>2</sub>、Ti-Z<sub>2</sub>、V=OおよびTi=Oが挙げられ、さらに好ましくはCu、Ni、Ga-Z、Al-Z、In-Z、V=O、特に好ましくはCu、Ni、Ga-Z、Al-Z、またはV=Oである。

このようなフタロシアニン系顔料の中でも、下記一般式(12)または(12)の2量体にあたる(13)で表される化合物が特に好ましい。



(式中、X<sub>1</sub>~X<sub>16</sub>のうち、少なくとも4つがハロゲン原子であり、残りは水素原子を含む任意の置換基である。Mは2価の金属、L<sup>1</sup>-Z (但し、L<sup>1</sup>は3価の金属、Zは任意の置換基を表す) で表される3価の置換金属、L<sup>2</sup>-Z<sub>2</sub> (但し、L<sup>2</sup>は4価の金属、Zは任意の置換基を表し、2個のZは同じでも異なってもよい。) で表される4価の置換金属、L<sup>3</sup>=Oで表されるオキシ金属、またはランタニド類を表す。)



(式中、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち少なくとも4つ、および $X_{17} \sim X_{32}$ のうち少なくとも4つがそれぞれハロゲン原子であり、残りは水素原子を含む任意の置換基である。Mは $L^1$ または $L^2-Z$ を表す。(但し、 $L^1$ 、 $L^2$ およびZは一般式(12)におけると同義))

一般式(12)においてフタロシアニン骨格のベンゼン核に結合している、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち、少なくとも4個はハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のいずれでもよいが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、特に塩素原子または臭素原子が好ましい。

フタロシアニン骨格に結合するハロゲン原子は、4個以上であることが必要であり、好ましくは6個以上である。例えば、6～10個のハロゲン原子を有するものが用いられる。ハロゲンの種類、置換位置によっては8個以上のハロゲン原子を有するものが好ましいこともある。また、1つの分子内に複数種のハロゲン原子が結合していても良い。

ハロゲン原子の結合位置は、特に制限されないが、透過スペクトルの測定結果から、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{14}$ 、 $X_{15}$ のいずれかであることが好ましい。

残りの位置に結合する置換基は、特に限定されない。好ましいのは、水素原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、

アラルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニル基、アルコキシアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、フルオロアルキルチオ基、カルボキシル基、ホルミル基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノスルホニル基、アルキルアミノスルホン酸塩基、クロロスルホン基、カルバミド基、スルホンアミド基、脂肪族複素環基、及び芳香族複素環基、等である。

アルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキルアミノ基が用いられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基が用いられる。さらには、シクロプロピル基、シクロブチル基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数3～6の環状のアルキル基も用いられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基が用いられる。さらには、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数3～6の環状のアルコキシ基も用いられる。

アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキルチオ基が用いられる。さらには、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数3～6の環状のアルキルチオ基も用いられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10の

アリール基が用いられる。

アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～10のアリールオキシ基が用いられる。

アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等の炭素数6～10のアリールチオ基が用いられる。

アラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基等の炭素数7～14のアラルキル基が用いられる。

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素数2～11、好ましくは炭素数2～5の直鎖または分岐のアルケニル基が用いられる。さらには、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル等の炭素数3～10、好ましくは炭素数3～6の環状のアルケニル基も用いられる。

アルケニルオキシ基としては、例えば、プロベニルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基等の炭素数3～11、好ましくは炭素数2～5の直鎖または分岐のアルケニルオキシ基が用いられる。

アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等の炭素数2～11、好ましくは炭素数2～5の直鎖または分岐のアルキルカルボニル基が用いられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基等の炭素数2～11、好ましくは炭素数2～5の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基が用いられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数2～11、好ましくは炭素数2～5の直鎖または分岐のアルキルカルボニルオキシ基が用いられる。

アルキルアミノカルボニル基としては、例えば、メチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキルアミノカルボニル基が用いられる。

アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等の炭素数2～11、好ましくは炭素数2～5の直鎖または分岐のアルコキシアルキル基が用いられる。

フルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のフルオロアルキル基が用いられる。

フルオロアルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロポキシ基、ヘプタフルオロイソプロポキシ基、パーフルオロ-*n*-ブトキシ基、パーフルオロ-*tert*-ブトキシ基、パーフルオロ-*sec*-ブトキシ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のフルオロアルコキシ基が用いられる。

フルオロアルキルチオ基としては、例えば、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、パーフルオロ-*n*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*tert*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*sec*-ブチルチオ基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のフルオロアルキルチオ基が用いられる。

アルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキルスルホニ

ル基が用いられる。

アルキルアミノスルホニル基としては、例えば、メチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキルアミノスルホニル基が用いられる。

アルキルアミノスルホン酸塩基としては、例えば、メチルアミノスルホン酸塩基、エチルアミノスルホン酸塩基、ジメチルアミノスルホン酸塩基、ジエチルアミノスルホン酸塩基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキルアミノスルホン酸塩基が用いられる。

脂肪族複素環基としては、例えば、モルフォリン環、ピペリジン環等の脂肪族複素環基が用いられる。

芳香族複素環基としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオール環、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、トリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環等の芳香族複素環基が用いられる。

尚、これら置換基は、さらに上に挙げた置換基を有していてもよい。

上記の置換基の中で、水素原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、フルオロアルキルチオ基、カルボキシ基、ホルミル基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノスルホニル基、アルキルアミノスルホン酸塩基、クロロスルホン基、カルバミド基、スルホンアミド基、脂肪族複素環基、及び芳香族複素環基がより好ましく、水素原子、アルコキシ基、スルホン酸基およびニトロ基が特に好ましい。

ハロゲン原子、及び水素原子以外の置換基の数は、置換基の大きさ等にもよるが、顔料としての性質を保つために、8個以下が好ましく、4個以下がさらに好



ましく、2個以下が最も好ましい。

一般式(12)において、MはCu、Ni、Ga-Z、Al-Z、In-Z、またはV=Oであるのが好ましい。また、Zは、任意の置換基であるが、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基又はアリアルオキシ基のいずれかが好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のいずれでもよいが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、特に塩素原子、または臭素原子が好ましい。アルコキシ基としては、アルキル基の炭素数が8以下であることが好ましく、4以下であることが特に好ましい。アリアルオキシ基である場合は、酸素に結合したアリアル基が、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、キノリル基等であることが好ましい。

一般式(13)で示される二量体におけるフタロシアニン構造部分は、一般式(12)と同様である。すなわち、 $X_1 \sim X_{16}$ のうち少なくとも4つ、及び $X_{17} \sim X_{32}$ のうち少なくとも4つはそれぞれハロゲン原子であり、また、ハロゲン原子以外の置換基としては一般式(12)におけると同様のものが挙げられる。尚、二量体を構成する各フタロシアニン部分は、同一であっても、異なってもよい。

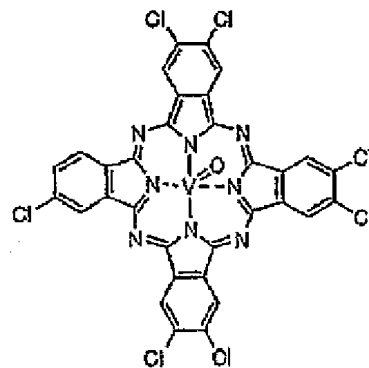
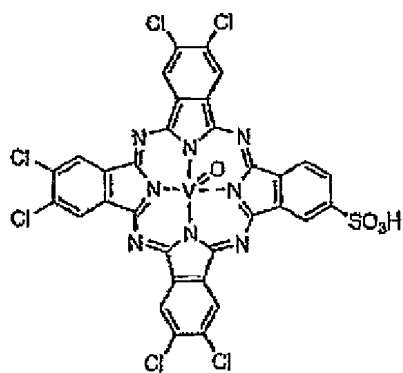
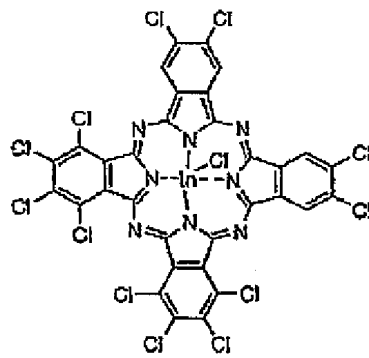
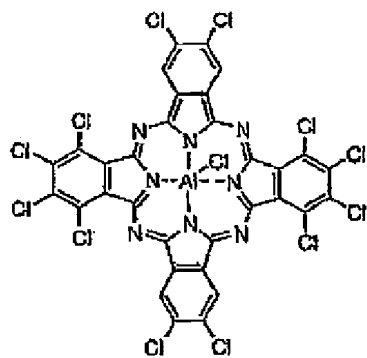
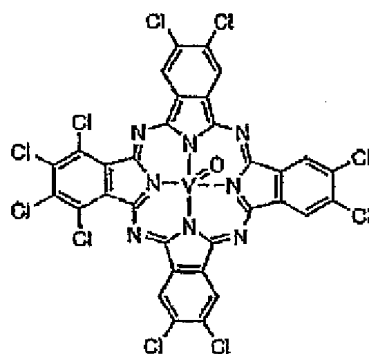
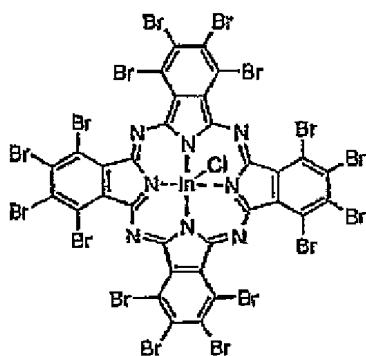
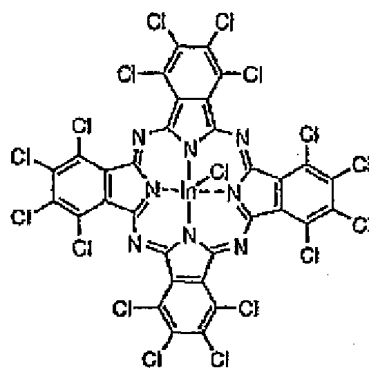
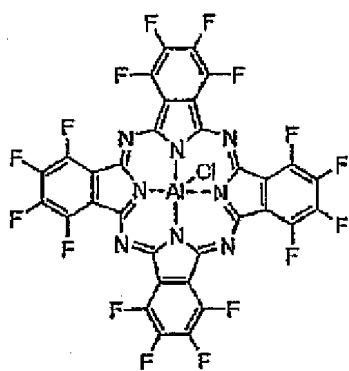
なお、一般式(13)において、Mは $L^1$ または $L^2-Z$ (但し、 $L^1$ 、 $L^2$ およびZは一般式(12)におけると同義)で表されるが、好ましくはAl、In、Ga、Fe、Si-Z、Sn-Z、Ti-Zが挙げられ、さらに好ましくはGa、Al、In、特に好ましくはGaである。

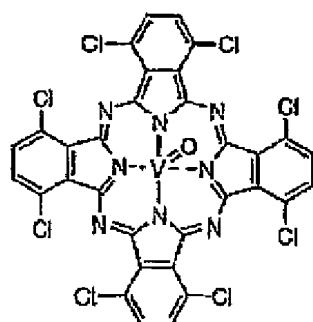
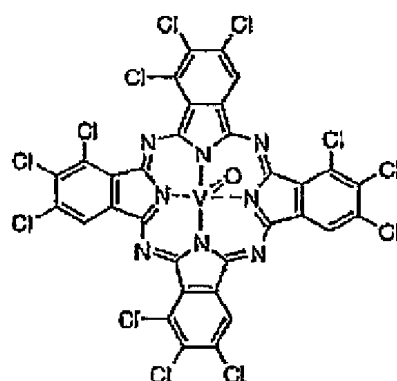
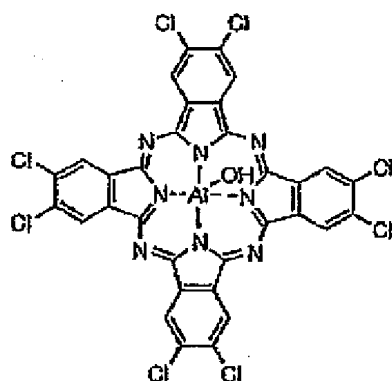
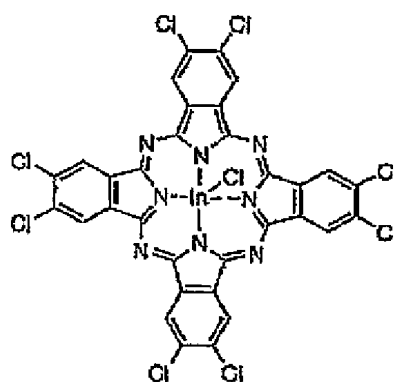
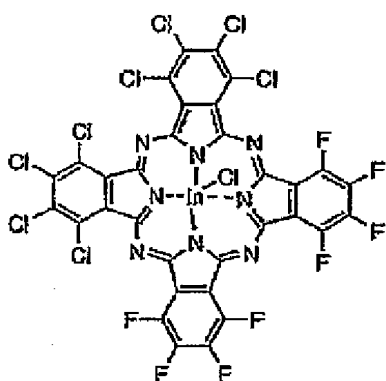
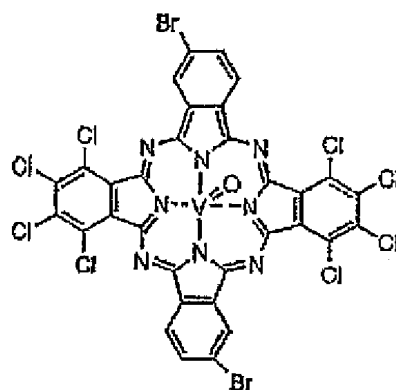
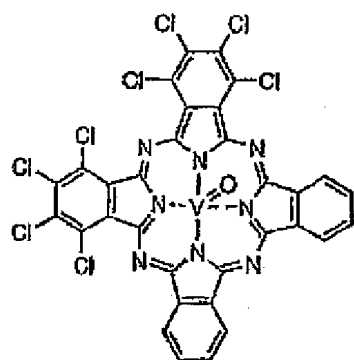
最も好ましい本発明の第3の態様においては、使用するピグメントグリーン7またはピグメントグリーン36よりも長波長側に最大透過率波長を有する顔料として、前記第1及び第2の態様の説明で述べた一般式(1)、(2)、(7)または(8)で表されるフタロシアニン系顔料を使用する。

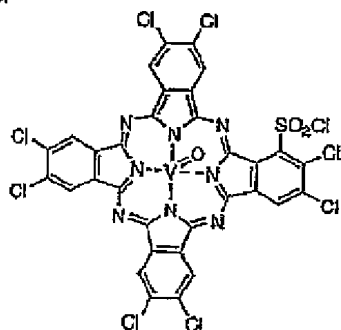
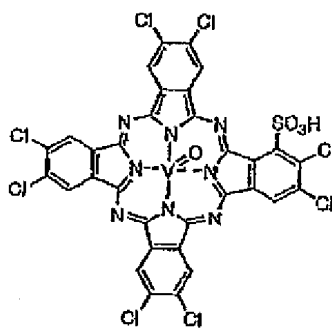
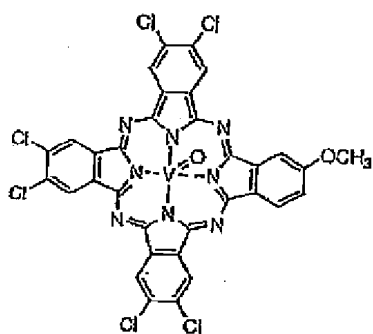
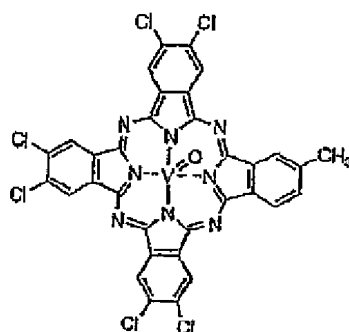
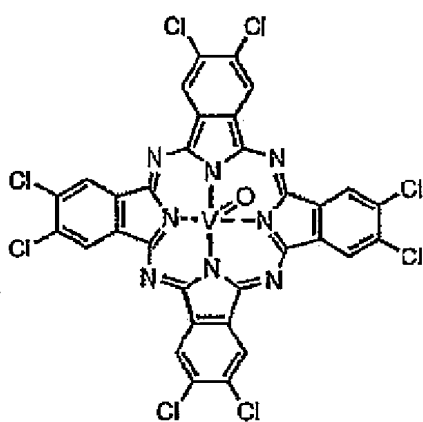
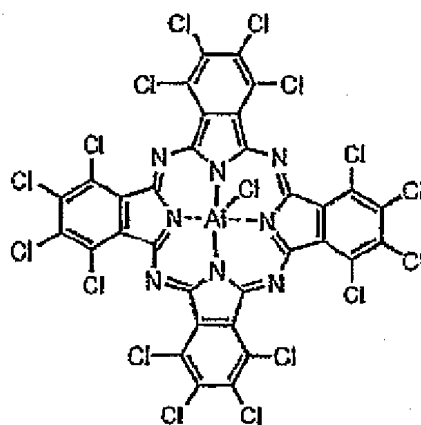
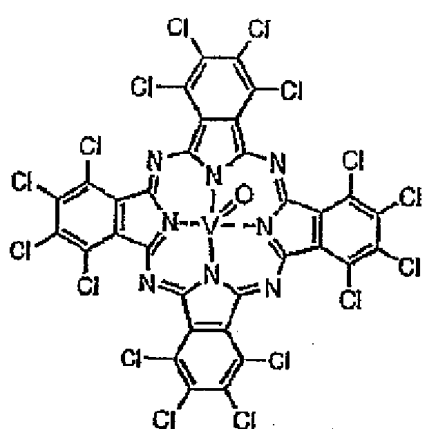
本発明の第3の態様において、一般式(12)または一般式(13)で表されるフタロシアニン系顔料に代表される、より長波長側に最大透過率波長を有する色材は、単独で用いても2種類以上併用してもよく、該色材の配合量は、ピグメントグリーン7及び/またはピグメントグリーン36の合計重量比で100に対

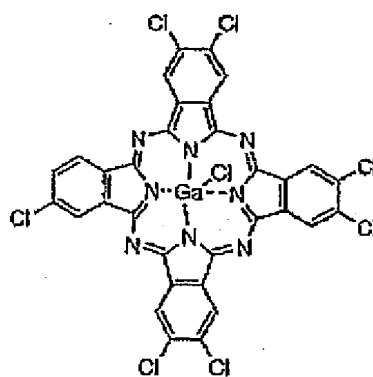
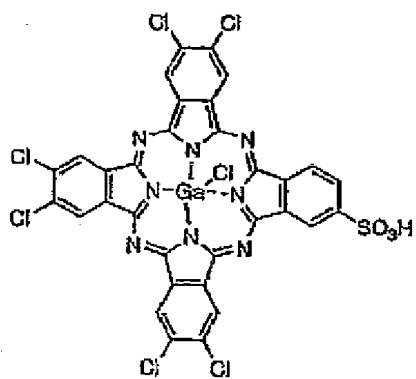
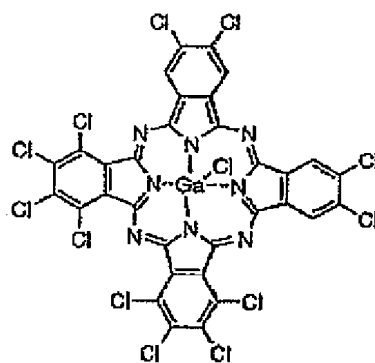
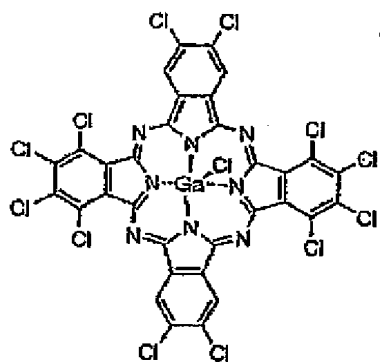
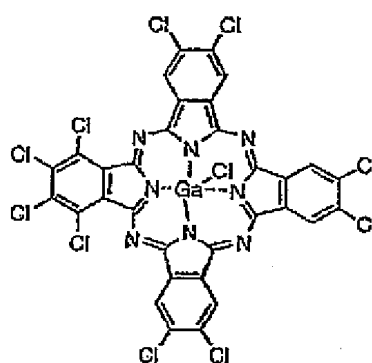
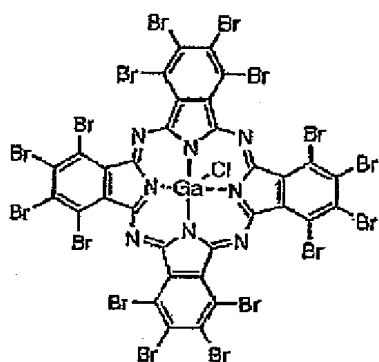
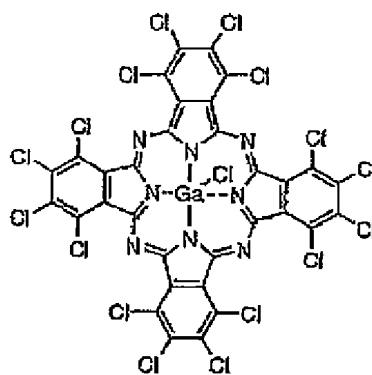
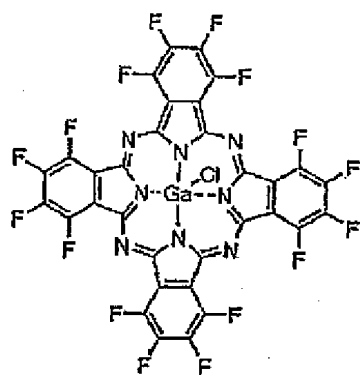
して、該色材が、通常100以下、好ましくは70以下、より好ましくは50以下であり、下限は通常重量比で1以上、好ましくは3以上、より好ましくは5以上である。

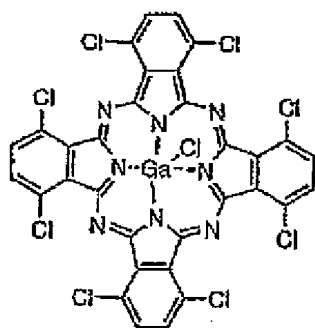
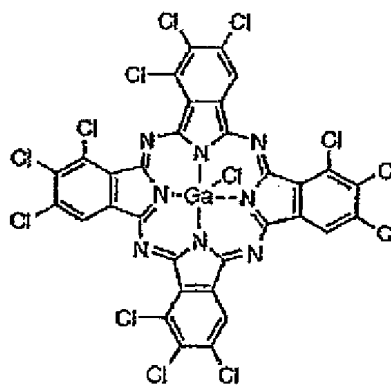
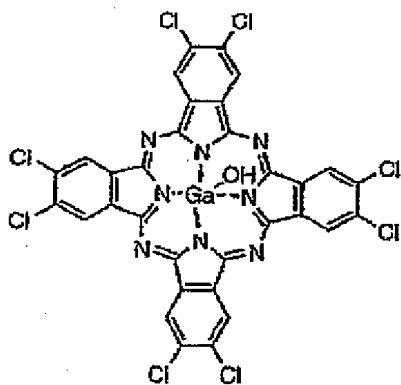
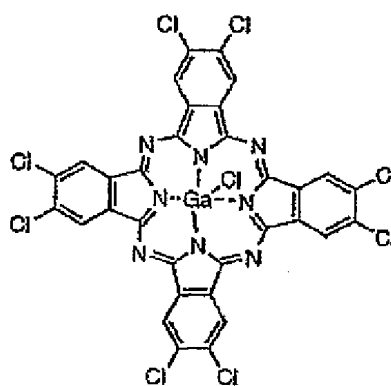
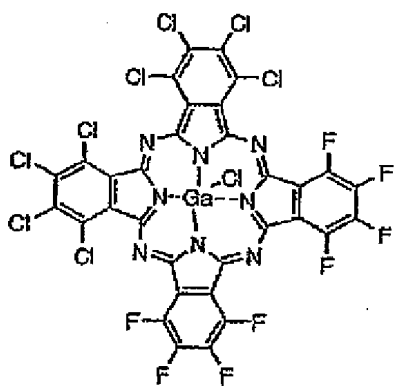
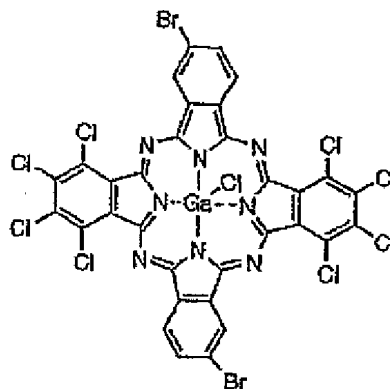
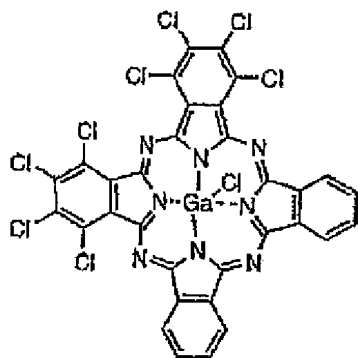
本発明で色材として用いる一般式(12)または(13)で表されるフタロシアニン系顔料についてそのいくつかを下記に例示する。

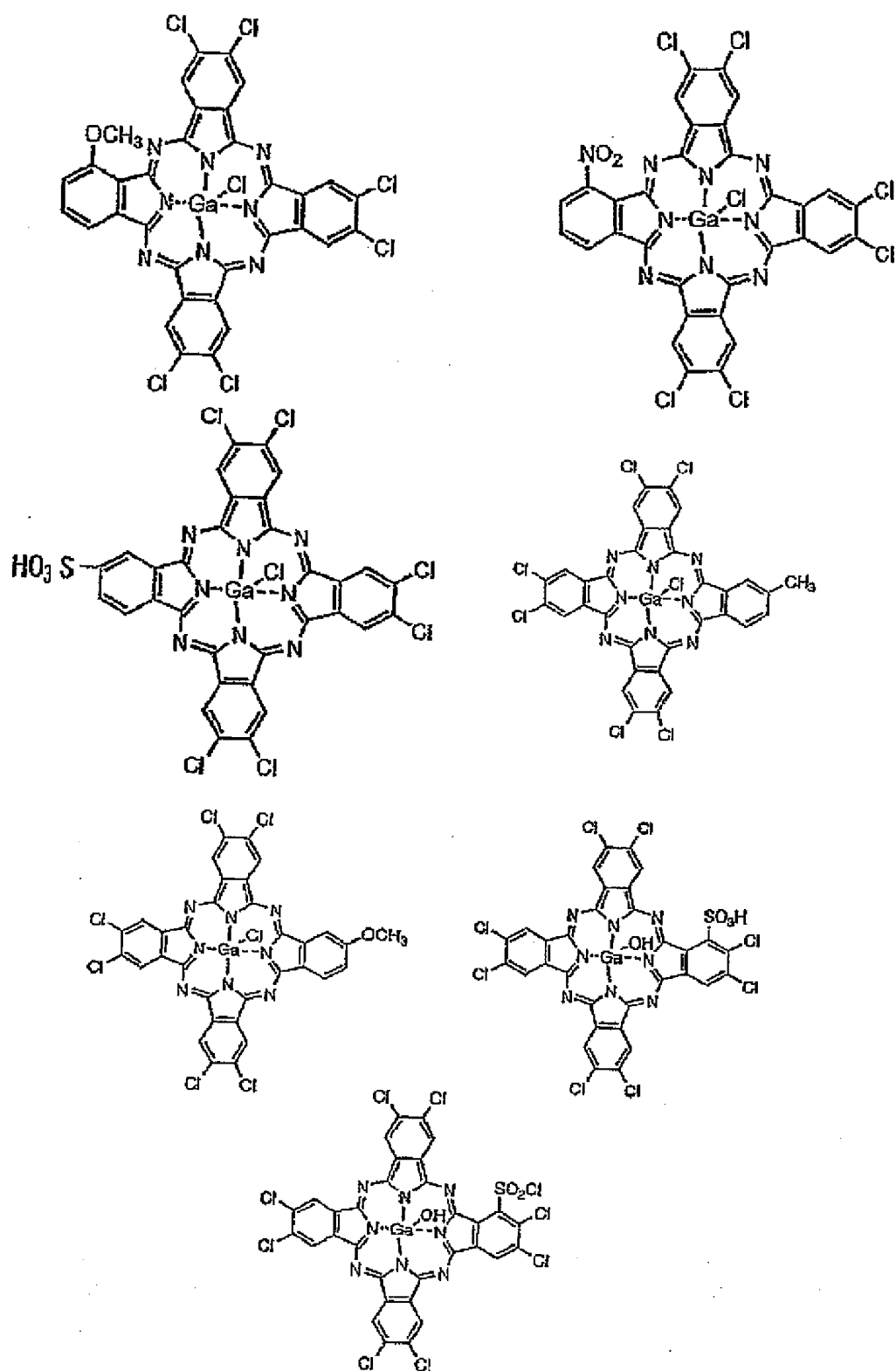




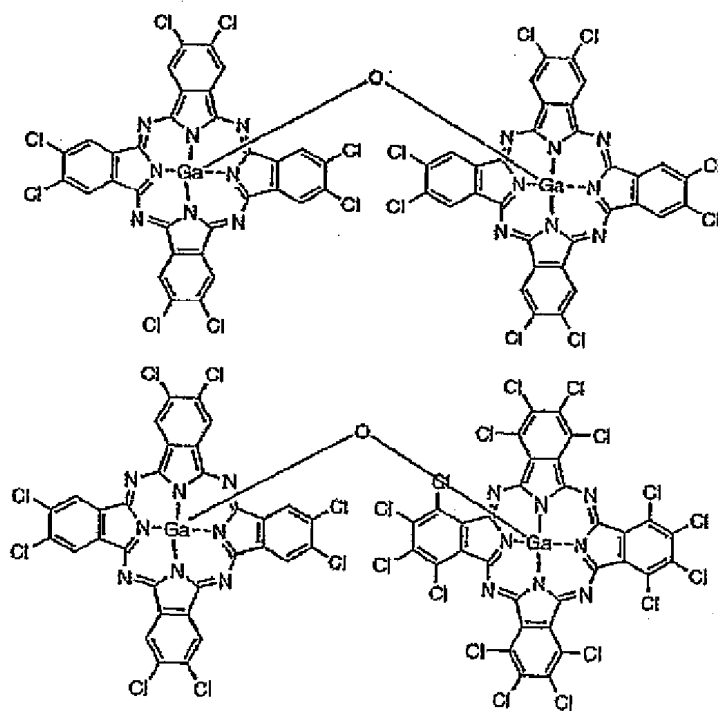
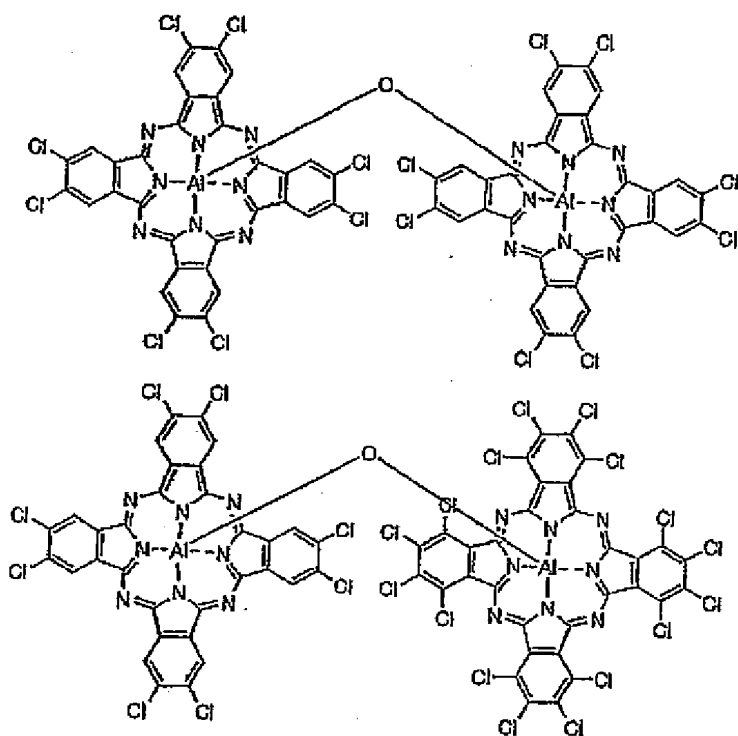












これらのフタロシアニン系顔料は、例えば、置換または無置換のフタロニトリル、フタル酸、フタル酸無水物、フタルイミド、ジイミノイソインドリン等と、必要に応じて、異なる置換基を有するものとの混合物を出発原料として、これに対応する金属塩化物、金属臭化物等の金属ハロゲン化物と加熱する公知の方法によって合成することができる。

二種類以上の混合物を出発原料とすると、いずれかのベンゼン核に異なった置換基が結合したフタロシアニンを合成することができる。

さらに、フタロニトリル、フタル酸無水物、フタルイミド、ジイミノイソインドリン等の、置換体または無置換体を出発原料として、置換又は無置換フタロシアニンを合成した後、公知の方法によりハロゲン化、スルホン化、クロロスルホン化、ニトロ化等の反応を行っても良い。

金属がガリウム、アルミニウム、インジウム等の時に中心金属に水酸基を配位させるには、例えばクロロガリウムフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン等を公知の方法で加水分解すればよい。また、中心のガリウム、アルミニウム、インジウムにアルコキシ基を配位させるには、例えば、クロロガリウムフタロシアニン又はヒドロキシガリウムフタロシアニン等を、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で加熱処理する方法が用いられる。この際、アルコール溶媒に、ナトリウムアルコキサイド、水素化ナトリウム等の塩基を共存させてもよい。また、中心のガリウム、アルミニウム、インジウム等にアリアルオキシ基を配位させるためには、例えば、クロロガリウムフタロシアニン又はヒドロキシガリウムフタロシアニン等を、芳香族化合物のヒドロキシ誘導体等を含む溶媒中で加熱処理する方法が用いられる。この際、芳香族化合物のヒドロキシ誘導体等を含む溶媒に、ナトリウムアルコキサイド、水素化ナトリウム等の塩基を共存させてもよい。

二量体は、例えばクロロガリウムフタロシアニン等を合成した後、公知の方法により加水分解することによりヒドロキシガリウムフタロシアニン等とし、さらに有機溶媒中で加熱脱水することにより得ることが出来る。

なお、合成により得られたフタロシアニン系顔料は、粒径が不均一で、そのままではカラーフィルター用組成物として使用するには適さない場合が多い。またいくつかの結晶型のものが混在していることもある。従って、通常は、合成により得られたフタロシアニン又はその二量体に、いわゆる顔料化と呼ばれる操作を行い、粒子径や結晶型を所望のものに調整する。顔料化の方法としては、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸等の強酸あるいはこれらの混合物に顔料を溶解してこれを多量の水に注いで微細顔料を生成させるアシッドペースト法、同様に強酸に顔料を分散してこれを多量の水に注いで微細顔料を生成させるアシッドスラリー法などがある。さらに別法として、ボールミルあるいはニーダー等を用い、フタロシアニン又はその2量体に塩化ナトリウム等の無機塩、及び溶剤を加え摩砕した後に無機塩、及び溶剤を除去することにより微細顔料を得るソルトミリング法等がある。また粒径が細かすぎる場合には有機溶剤中で加熱処理をして結晶成長させる方法もある。

本発明においては、上記いずれの方法で顔料化したものも用いることができるが、アシッドペースト法、アシッドスラリー法または溶剤処理を用いることが好ましい。アシッドペースト法またはアシッドスラリー法にて顔料化する場合には強酸での処理後にアルカリ等で中和することが好ましいが、この時にアルカリ性にすることは透過スペクトルが変化する場合があるので注意が必要である。強酸としては濃硫酸を使用することが好ましい。また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法にて顔料化した場合、フタロシアニン骨格にスルホン基等が導入される場合がある。さらに中心金属がGa、Al、In等の場合にはZのハロゲンがヒドロキシに置換される場合や二量体を形成する場合があり、複数の化合物の混合物となる場合がある。

また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法での処理後に溶剤処理を組み合わせて顔料化すると透過率の向上が見られるのでより好ましい。溶媒処理に使用する溶剤としては後述のカラーフィルター用組成物に使用する溶剤と同様のものがあげられ、同じ溶剤で加熱処理をすることが好ましい。

なお、上記第1～第3の態様の複数を包含する態様も本発明の一態様であるのは勿論である。

以下、上記第1から第3の態様に共通する部分について説明する。

第1～第3の態様において使用する特定のフクロシアニン系顔料は、通常517 nm以上の波長に、最大透過率波長を有する。その結果、より良好なY値を得ることができる。また、あまりに長波長側に最大透過率を有するのも現実的でなく、またかえって特性を悪化させることがあるので、最大透過率波長は、通常580 nm以下、好ましくは560 nm以下、さらに好ましくは550 nm以下とする。

本発明に係るカラーフィルター用組成物は、バインダ樹脂および／または単量体を含有する。バインダ樹脂および単量体としては、カラーフィルターの製造プロセスを考慮して適宜選択すればよい。

#### (a) バインダ樹脂

バインダ樹脂を単独で使用する場合は、目的とする画像の形成性や性能、採用したい製造方法等を考慮し、それに適したものを適宜選択する。バインダ樹脂を後述の単量体と併用する場合は、カラーフィルター用組成物の改質、光硬化後の物性改善のためにバインダ樹脂を添加することとなる。従ってこの場合は、相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等の改善目的に応じて、バインダ樹脂を適宜選択することになる。

通常用いられるバインダ樹脂としては、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリルアミド、マレイン酸、(メタ) アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独もしくは共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロース、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノールまたはポ

リビニルブチラール等が挙げられる。

これらのバインダ樹脂の中で、好ましいのは、側鎖又は主鎖にカルボキシル基又はフェノール性水酸基を含有するものである。これらの官能基を有する樹脂を使用すれば、アルカリ溶液での現像が可能となる。中でも好ましいのは、高アルカリ現像性である、カルボキシル基を有する樹脂、例えば、アクリル酸（共）重合体、スチレン／無水マレイン酸樹脂、ノボラックエポキシアクリレートの酸無水物変性樹脂等である。

特に好ましいのは、（メタ）アクリル酸又はカルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含む（共）重合体（本明細書ではこれをアクリル系樹脂という）である。この樹脂は、現像性・透明性に優れ、かつ、様々なモノマーを選択して種々の共重合体を得ることが可能なため、性能及び製造方法を制御しやすいからである。

アクリル系樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸、及び／又はコハク酸（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、アジピン酸（２－アクリロイロキシエチル）エステル、フタル酸（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、マレイン酸（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、コハク酸（２－（メタ）アクリロイロキシプロピル）エステル、アジピン酸（２－（メタ）アクリロイロキシプロピル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（２－（メタ）アクリロイロキシプロピル）エステル、フタル酸（２－（メタ）アクリロイロキシプロピル）エステル、マレイン酸（２－（メタ）アクリロイロキシプロピル）エステル、コハク酸（２－（メタ）アクリロイロキシブチル）エステル、アジピン酸（２－（メタ）アクリロイロキシブチル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（２－（メタ）アクリロイロキシブチル）エステル、フタル酸（２－（メタ）アクリロイロキシブチル）エステル、マレイン酸（２－（メタ）アクリロイロキシブチル）エステル、などの、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに（無水）コハク酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸などの酸（無水物）を付加させた化合物を

必須成分とし、必要に応じてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマー；桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和基含有カルボン酸；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のエステル；（メタ）アクリル酸に $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものである化合物；アクリロニトリル；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド等のアクリルアミド；酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ピバリン酸ビニル等の酸ビニル等、各種モノマーを共重合させることにより得られる樹脂が挙げられる。

また、塗膜の強度を上げる目的で、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルスルホアミド等のフェニル基を有するモノマーを10～98モル%、好ましくは20～80モル%、より好ましくは30～70モル%と、（メタ）アクリル酸、又は、コハク酸（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、アジピン酸（2-アクリロイロキシエチル）エステル、フタル酸（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）エステル、マレイン酸（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）エステルなどのカルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の単量体を2～90モ

ル%、好ましくは20～80モル%、より好ましくは30～70モル%の割合で共重合させたアクリル系樹脂も好ましく用いられる。なお本願において、例えば「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味し、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイル基等も同様の意味を有する。

また、これらの樹脂は、側鎖にエチレン性二重結合を有していることが好ましい。側鎖に二重結合を有するバインダ樹脂を用いることにより、本発明に係るカラーフィルター用組成物の光硬化性が高まるため、解像性、密着性を更に向上させることができる。

バインダ樹脂にエチレン性二重結合を導入する手段としては、例えば、特公昭50-34443、特公昭50-34444等に記載の方法、すなわち樹脂が有するカルボキシル基に、グリシジル基やエポキシシクロヘキシル基と(メタ)アクリロイル基とを併せ持つ化合物を反応させる方法や、樹脂が有する水酸基にアクリル酸クロライド等を反応させる方法が挙げられる。

例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジリエーテル、(3、4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アリルクロライド等の化合物を、カルボキシル基や水酸基を有する樹脂に反応させることにより、側鎖にエチレン性二重結合基を有するバインダ樹脂を得ることができる。特に(3、4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートの様な脂環式エポキシ化合物を反応させたものがバインダ樹脂として好ましい。

このように、予めカルボン酸基または水酸基を有する樹脂にエチレン性二重結合を導入する場合は、樹脂のカルボキシル基や水酸基の2～50モル%、好ましくは5～40モル%にエチレン性二重結合を有する化合物を結合させることが好ましい。

これらのアクリル系樹脂のGPCで測定した重量平均分子量の好ましい範囲は1、000～100、000である。重量平均分子量が1、000以下であると

均一な塗膜を得るのが難しく、また、100、000を超えると現像性が低下する傾向がある。またカルボキシル基の好ましい含有量の範囲は酸価で5～200である。酸価が5以下であるとアルカリ現像液に不溶となり、また、200を超えると感度が低下することがある。

これらのバインダ樹脂は、本発明の組成物の全固形分中、10～80重量%、好ましくは20～70重量%の範囲で含有される。

#### (b) 単量体

本発明に係るカラーフィルター用組成物に含まれる単量体としては、重合可能な低分子化合物であれば特に制限はないが、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する付加重合可能な化合物（以下、「エチレン性化合物」と略す）が好ましい。エチレン性化合物とは、本発明の組成物が活性光線の照射を受けた場合、光重合開始系（後述）の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性二重結合を有する化合物である。なお、本発明における単量体は、いわゆる高分子物質に相対する概念を意味し、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーも含有する概念を意味する。

エチレン性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、それとモノヒドロキシ化合物とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル、ポリイソシアネート化合物と（メタ）アクリロイル含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物等が挙げられる。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、



ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステルが挙げられる。また、これらアクリレートのアクリル酸部分を、メタクリル酸部分に代えたメタクリル酸エステル、イタコン酸部分に代えたイタコン酸エステル、クロトン酸部分に代えたクロトン酸エステル、又は、マレイン酸部分に代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルは、必ずしも単一物ではなく、混合物であっても良い。代表例としては、アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等が挙げられる。

ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ(1, 1, 1-トリアクリロイルオキシメチル)プロパン、3-ヒドロキシ(1, 1, 1-トリメタクリロイルオキシメチル)プロパン等の(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

その他本発明に用いられるエチレン性化合物の例としては、エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアルキル等のアルキルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等も有用である。

これらのエチレン性化合物の配合率は、本発明の組成物の全固形分中10～80重量%、好ましくは20～70重量%である。

### (c) 光重合開始系

本発明に係るカラーフィルター用組成物が(b)単量体としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収し、あるいは光増感されて分解反応または水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する光重合開始系を含有させるのが好ましい。

本発明で用いる光重合開始系は、重合開始剤に加速剤等の付加剤を併用する系で構成される。重合開始剤としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物や、特開平10-39503号公報記載のヘキサアリールビイミダゾール誘導体、ハロメチル-s-トリアジン誘導体、N-フェニルグリシン等のN-アリール- $\alpha$ -アミノ酸類、N-アリール- $\alpha$ -アミノ酸塩類、N-アリール- $\alpha$ -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤が挙げられる。加速剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のN,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物または脂肪族多官能メルカプト化合物等が用いられる。光重合開始剤及び付加剤は、それぞれ複数の種類を組み合わせてもよい。

光重合開始系の配合率は、本発明の組成物の全固形分中0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、さらに好ましくは0.7～10重量%である。配合率が著しく低いと感度低下を起こし、反対に著しく高いと未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良を誘起させやすい。

本発明に係る組成物中には、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素を配合させることができる。

これら増感色素の例としては、特開平4-221958号、同4-219756号公報に記載のキサンテン色素、特開平3-239703号、同5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、特開平3-239703号、同5-289335号に記載の3-ケトクマリン化合物、特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、その他、特開昭47-2528号、同54-155292号、特公昭45-37377号、特開昭48-84183号、同52-112681号、同58-15503号、同60-88005号、同59-56403号、特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

これらの増感色素のうち好ましいのは、アミノ基含有増感色素であり、さらに好ましいのは、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物である。特に、好ましいのは、例えば、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェ

ニル) ピリジン、(p-ジメチルアミノフェニル) キノリン、(p-ジエチルアミノフェニル) キノリン、(p-ジメチルアミノフェニル) ピリミジン、(p-ジエチルアミノフェニル) ピリミジン等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等である。このうち最も好ましいのは、4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンである。

増感色素の配合率は本発明の組成物の全固形分中0~20重量%、好ましくは0.2~15重量%、さらに好ましくは0.5~10重量%である。

#### (d) その他の色材

本発明に係るカラーフィルター用組成物には、前述した特定のフタロシアニン系顔料以外に、必要に応じて公知の顔料や染料を、含有していてもよい。これらの顔料や染料は、形成しようとする画像の色味にあわせて添加されるが、添加量は、本発明に係るフタロシアニン系顔料の特徴である高い明度および色純度を損なわない範囲とするのが好ましい。

組成物中に占める色材全体の配合率は、本発明の組成物の全固形成分の通常1~70重量%、好ましくは1~60重量%の範囲である。

例えば、本発明の第1の態様においては、一般式(1)または一般式(2)で表されるフタロシアニン系顔料の他に、Ga以外の中心金属を有し、任意の置換基を有するフタロシアニン系顔料を含有しても良い。

好ましくは、一般式(1)または(2)のフタロシアニン系顔料が有し得る置換基として前記した基を有し、中心金属としてはCu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Mg, Ru, Rh, Pt, Mn, Ti, Be, Ca, Ba, Cd, Hg, Pb, Sn, Ag, Au等の2価金属; Al-X, In-X, Tl-X, Mn-X, Fe-X, Ru-X等の置換3価金属; Si-X<sub>2</sub>, Ge-X<sub>2</sub>, Sn-X<sub>2</sub>, Ti-X<sub>2</sub>, Cr-X<sub>2</sub>, Zr-X<sub>2</sub>, Mn-X<sub>2</sub>等の置換3価金属; VO, MnO, TiO等のオキシ金属; ランタニド類等が挙げられる。ここでXはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリアルオキシ基等を表す。

より好ましくはCu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Mg, Al-X, In-X, Fe-X, Si-X<sub>2</sub>, Sn-X<sub>2</sub>, Ti-X<sub>2</sub>, VO, TiOが挙げられ、さらに好ましくはCu, Al-X, In-X, VOである。

これらのフタロシアニン系顔料は、2種類以上含有しても良い。

その他、本発明のカラーフィルター用組成物に使用しうる顔料としては、無機顔料、例えば、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム、カーボンブラック等が用いられる。また、有機顔料として、例えば、黄色顔料：C. I. ピグメントイエロー1, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 20, 24, 55, 65, 73, 74, 81, 83, 86, 87, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 108, 109, 110, 113, 116, 117, 120, 123, 125, 128, 129, 133, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 156, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 175；オレンジ顔料：C. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 31, 34, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62；赤色顔料：C. I. ピグメントレッド2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 31, 37, 38, 41, 42, 48:1, 48:2, 48:3, 49, 50, 52, 53, 54, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 88, 90, 97, 112, 114, 115, 122, 123, 133, 139, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 185, 187, 188, 190, 192, 194, 202, 207, 208, 209, 214, 215, 216, 217, 220, 221, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 242, 243, 245, 246, 247, 254；バイオレット顔料：C. I. ピグメントバイオレット1, 2, 3, 5, 19, 23, 29, 30, 31, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 50；青色顔料：C.

I. ピグメントブルー1, 15, 15:1, 15:4, 15:6, 16, 17, 19, 22, 56, 60, 61, 64; 緑色顔料: C. I. ピグメントグリーン2, 7, 8, 10, 36; ブラウン顔料 C. I. ピグメントブラウン5, 23, 25, 26, 32; 黒色顔料: C. I. ピグメントブラック7等を用いることもできる。(なお、上記の数字は、カラーインデックス (C. I.) ナンバーを意味する。)

染料としては、アゾ系染料、アントラキノ系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等が挙げられる。

アゾ系染料としては、例えば、C. I. アシッドイエロー11, C. I. アシッドオレンジ7, C. I. アシッドレッド37, C. I. アシッドレッド180, C. I. アシッドブルー29, C. I. ダイレクトレッド28, C. I. ダイレクトレッド83, C. I. ダイレクトイエロー12, C. I. ダイレクトオレンジ26, C. I. ダイレクトグリーン28, C. I. ダイレクトグリーン59, C. I. リアクティブイエロー2, C. I. リアクティブレッド17, C. I. リアクティブレッド120, C. I. リアクティブブラック5, C. I. ディスパーソオレンジ5, C. I. ディスパーソレッド58, C. I. ディスパーソブルー165, C. I. ベーシックブルー41, C. I. ベーシックレッド18, C. I. モルダントレッド7, C. I. モルダントイエロー5, C. I. モルダントブラック7等が挙げられる。

アントラキノ系染料としては、例えば、C. I. バットブルー4, C. I. アシッドブルー40, C. I. アシッドグリーン25, C. I. リアクティブブルー19, C. I. リアクティブブルー49, C. I. ディスパーソレッド60, C. I. ディスパーソブルー56, C. I. ディスパーソブルー60等が挙げられる。

この他、フタロシアニン系染料として、例えば、C. I. バッドブルー5等が、キノンイミン系染料として、例えば、C. I. ベーシックブルー3, C. I. ベー

ーシックブルー 9 等が、キノリン系染料として、例えば、C. I. ソルベントイエロー 33, C. I. アシッドイエロー 3, C. I. ディスパースイエロー 64 等が、ニトロ系染料として、例えば、C. I. アシッドイエロー 1, C. I. アシッドオレンジ 3, C. I. ディスパースイエロー 42 等が挙げられる。

尚、耐光性等の性能を考慮すると、本発明に係るフタロシアニン系顔料に混合する色材は、顔料であることが好ましい。

#### (e) その他の成分

本発明に係るカラーフィルター用組成物は、必要に応じさらに熱重合防止剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、平滑剤、塗布助剤その他の添加剤を添加することができる。

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2, 6-tert-ブチル-p-クレゾール、 $\beta$ -ナフトール等が用いられる。熱重合防止剤の配合量は、組成物の全固形分に対し 0 ~ 3 重量%の範囲であることが好ましい。

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が用いられる。これら可塑剤の配合量は、組成物の全固形分に対し 10 重量%以下の範囲であることが好ましい。

また本発明のカラーフィルター用組成物は、前記の各構成成分の他に密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤等を適宜添加することができる。

本発明に係るカラーフィルター用組成物は、粘度調製や光重合開始系などの添加剤を溶解させる為に、通常溶媒に溶解させる。溶媒は、(a)バインダ樹脂や(b)単量体など、組成物の構成成分に応じて適宜選択すればよく、エーテル系溶媒等各種の有機溶媒を使用できる。

溶媒としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-

ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、*n*-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソブレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、*n*-オクタン、バルソル#2、アブコ#18ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルアセテート、アブコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、ソーカルソルベントNo. 1及びNo. 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ#150、(*n*, *sec*, *t*-) 酢酸ブチル、ヘキセン、シェルTS28ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾエート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビスシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール-*tert*-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチル



カルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール- $\gamma$ -ブチルエーテル、3-メチルー3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート等が挙げられる。これらの溶媒は、二種以上を併用して用いてもよい。

#### (f) カラーフィルター用組成物およびカラーフィルターの製造

本発明に係るカラーフィルター用組成物、及びこれを用いたカラーフィルターの製造方法の一例について説明する。

##### (f-1) カラーフィルター用組成物の製造

まず色材を分散処理し、インクの状態に調整する。分散処理は、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて行う。分散処理により色材が微粒子化するため、透過光の透過率向上及び塗布特性の向上が達成される。

分散処理は、好ましくは、色材と溶剤に、分散機能を有するバインダー樹脂、界面活性剤等の分散剤、分散助剤等を適宜併用した系で行う。特に高分子分散剤を用いると経時の分散安定性に優れるので好ましい。

例えば、サンドグラインダーを用いて分散処理する場合は、0.1から数ミリ径のガラスビーズ又は、ジルコニアビーズを用いるのが好ましい。分散処理時の温度は通常、0℃～100℃、好ましくは室温～80℃の範囲に設定する。尚、分散時間は、インクの組成（色材、溶剤、分散剤）、及びサンドグラインダーの装置サイズ等により適正時間が異なるため、適宜調整する必要がある。

次に、上記分散処理によって得られた着色インキに、バインダー樹脂、単量体及び光重合開始系等を混合し、均一な溶液とする。尚、分散処理及び混合の各工程においては、微細なゴミが混入することが多いため、フィルター等により、得られた溶液をろ過処理することが好ましい。

## (f-2) カラーフィルターの製造

本発明に係るカラーフィルターは、ブラックマトリクスが設けられた透明基板上に通常、赤、緑、青の画素画像を形成することにより製造することができる。

透明基板は、その材質は特に限定されるものではない。材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、あるいは各種ガラス板等が挙げられる。この中でも、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましい。

透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、あらかじめコロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行っていてもよい。

ブラックマトリクスは、金属薄膜又はブラックマトリクス用顔料分散液を利用して、透明基板上に形成される。

金属薄膜を利用したブラックマトリクスは、例えば、クロム単層又はクロムと酸化クロムの2層により形成される。この場合、まず、蒸着又はスパッタリング法等により、透明基板上にこれら金属又は金属・金属酸化物の薄膜を形成する。続いてその上に感光性被膜を形成した後、ストライプ、モザイク、トライアングル等の繰り返しパターンを有するフォトマスクを用いて、感光性被膜を露光・現像し、レジスト画像を形成する。その後、該薄膜をエッチング処理しブラックマトリクスを形成する。

ブラックマトリクス用顔料分散液を利用する場合は、黒色色材を含有する感光性樹脂組成物を使用してブラックマトリクスを形成する。例えば、カーボンブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等の黒色色材単独もしくは複数の使用、又は、無機または有機の顔料、染料の中から適宜選択される赤、緑、青色等の混合による黒色色材を含有

する感光性樹脂組成物を使用し、下記赤、緑、青色の画素画像を形成する方法と同様にして、ブラックマトリックスを形成する。

ブラックマトリックスを設けた透明基板上に、赤、緑、青のうち1色の着色材料を含有するカラーフィルター用組成物を塗布して乾燥した後、組成物の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化あるいは光硬化により画素画像を形成させ、着色層を作成する。この操作を赤、緑（すなわち、本発明に係るカラーフィルター用組成物）、青の3色のカラーフィルター用組成物について各々行い、カラーフィルター画像を形成する。

カラーフィルター用組成物の塗布は、スピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置により行うことができる。

塗布後の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いて行えばよい。乾燥温度は、高温なほど透明基板に対する接着性が向上するが、高すぎると光重合開始系が分解し、熱重合を誘発して現像不良を起こしやすいため、50～200℃、好ましくは50～150℃の範囲である。また乾燥時間は、10秒～10分、好ましくは30秒～5分間の範囲である。

乾燥後のカラーフィルター用組成物の膜厚は、0.5～3μm、好ましくは、1～2μmの範囲である。

なお、本発明に係るカラーフィルター用組成物が、バインダ樹脂とエチレン性化合物とを併用しており、かつバインダ樹脂が、側鎖にエチレン性二重結合とカルボキシル基を有するアクリル系樹脂である場合には、このものは非常に高感度、高解像力であるため、ポリビニルアルコール等の酸素遮断層を設けることなしに露光、現像して画像を形成することが可能であり好ましい。

本発明に係るカラーフィルター用組成物に適用し得る露光光源は、特に限定されるものではないが、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、

YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が用いられる。特定の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

本発明に係るカラーフィルター用組成物は、係る光源にて画像露光を行った後、有機溶剤、又は界面活性剤とアルカリ剤を含有する水溶液を用いて現像すれば、基板上に画像を形成することができる。この水溶液には、更に有機溶剤、緩衝剤、染料または顔料を含有することができる。

現像処理方法については特に制限はないが、通常、10～50℃、好ましくは15～45℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法が用いられる。

アルカリ剤としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等の無機アルカリ剤、あるいはトリメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の有機アミン類が挙げられ、これらは単独又は組み合わせて使用できる。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能である。

有機溶剤は、単独で用いられる場合及び水溶液と併用される場合ともに、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコー

ル等が使用可能である。

なお、本発明のカラーフィルターは、上記方法の他に、前記フタロシアニン系顔料を含むポリイミド系樹脂組成物を塗布しエッチング法により画素画像を形成する方法によって製造できる。また、前記フタロシアニン系顔料を含む樹脂組成物を着色インキとして用い、印刷機により直接透明基板上に画素画像を形成する方法や、前記フタロシアニン系顔料を含む樹脂組成物からなる電着液に浸漬させ所定パターンにされたITO電極上に着色膜を析出させる方法によっても製造できる。さらに、前記フタロシアニン系顔料を含む樹脂組成物を塗布したフィルムを透明基板に張り付けて剥離し画像露光、現像し画素画像を形成する方法や、前記フタロシアニン系顔料を含むインキを用いたインクジェットプリンターにより画素画像を形成する方法等によっても製造できる。製造方法は、カラーフィルター用組成物の組成により適したものが用いられる。

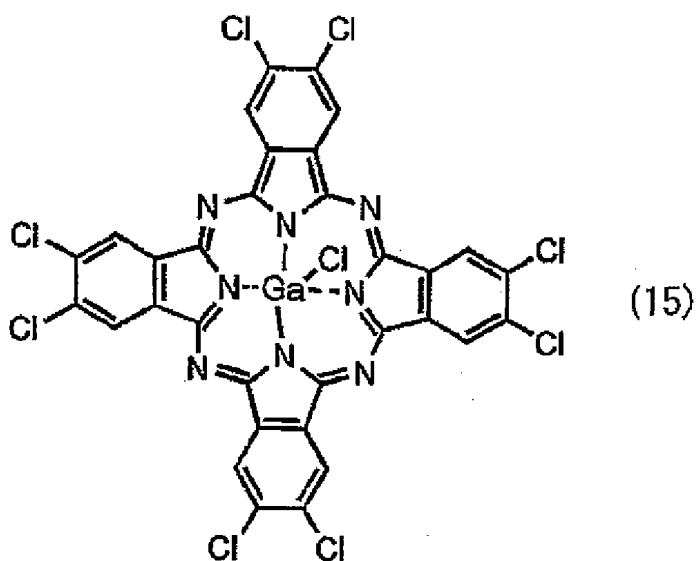
#### <実施例>

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記実施例において「部」は重量部を表す。

また、Y値および色度は、日立製作所製分光光度計U-3500（光源：C光源）を用いて測定した。

#### 製造例1

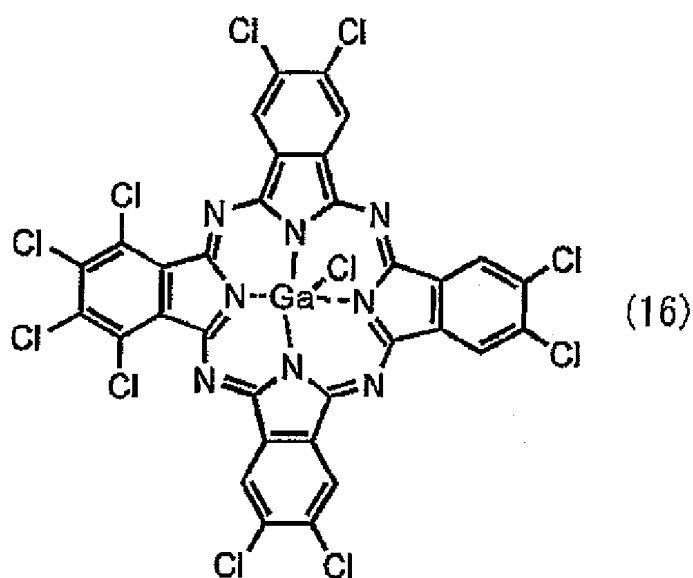
500ml 4口フラスコ中に、4,5-ジクロロフタル酸無水物25.0g、尿素24.2g、モリブデン酸アンモニウム4水和物0.14g、及びメチルナフタレン50mlを仕込み、これに、三塩化ガリウム5.17gを含むメチルナフタレン溶液を50mlを添加した。窒素雰囲気下で190-200℃で5時間加熱した。析出物を濾取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式(15)



で示される目的物のGaCl-オクタクロロフタロシアニン20.8g(収率80.7%)を得た。この化合物を285倍量の95%濃硫酸に分散し6時間攪拌後、濃硫酸の10倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥することにより顔料化(アシッドスラリー処理)を行った。

## 製造例2

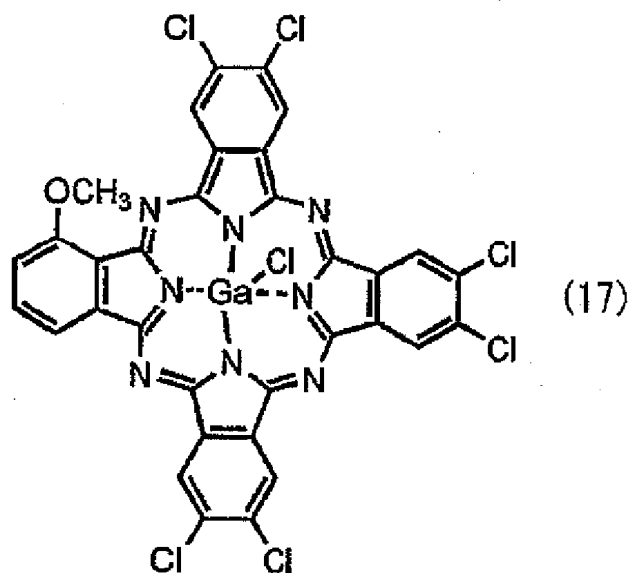
500ml4口フラスコ中に、4,5-ジクロロフタル酸無水物6.5g、テトラクロロフタル酸無水物2.9g、尿素24.2g、モリブデン酸アンモニウム4水和物0.05g、及びメチルナフタレン10mlを仕込み、これに、三塩化ガリウム1.8gを含むメチルナフタレン溶液26mlを添加した。



窒素雰囲気下で190-200℃で6時間加熱した。析出物を濾取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式(16)で示されるGaCl-デカクロロフタロシアニン主生成物とするフタロシアニン系化合物6.75gを得た。この化合物を285倍量の95%濃硫酸に分散し6時間攪拌後、濃硫酸の10倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥することにより顔料化を行った。

### 製造例3

200ml 4口フラスコ中に、4,5-ジクロロフタロニトリル5.9g、3-メトキシフタロニトリル1.6g、及びメチルナフタレン10mlを仕込み、これに三塩化ガリウム1.8gを含むメチルナフタレン溶液30mlを添加した。窒素雰囲気下で190-200℃で6時間加熱した。析出物を濾取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式(17)



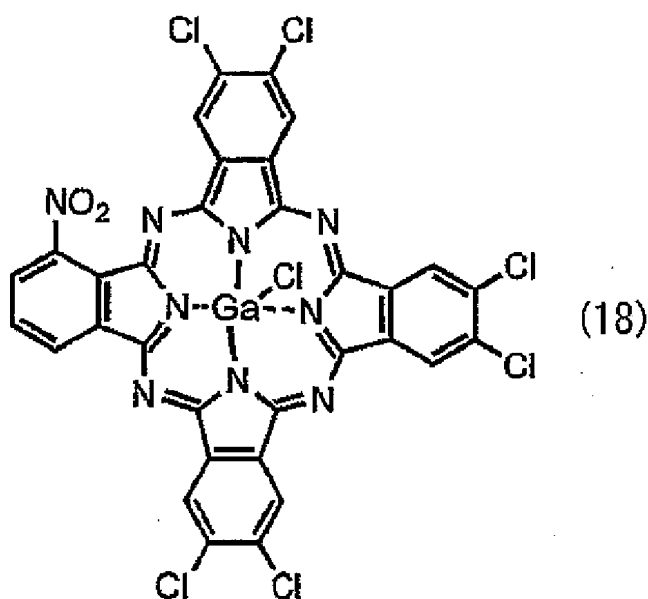
で示される GaCl-ヘキサクロローメトキシフタロシアニンを含むフタロシアニン系化合物 5.37 g を得た。この化合物を 285 倍量の 95% 濃硫酸に分散し 6 時間攪拌後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥することにより顔料化を行った。

なお、製造したフタロシアニン系化合物の構造は IR スペクトル及び MASS スペクトルにて確認した。IR スペクトルは、堀場製作所製 FT-IR FT-210 を使用して測定した。MASS スペクトルは、DCI 法 (+) 及び (-) (使用装置: JEOL (日本電子) 製 JMS-700) にて測定した。結果を図 1、2 及び 3 に示す。

#### 製造例 4

200 ml 4 口フラスコ中に、4,5-ジクロロフタロニトリル 5.9 g、3-ニトロフタロニトリル 1.7 g、及びメチルナフタレン 10 ml を仕込み、





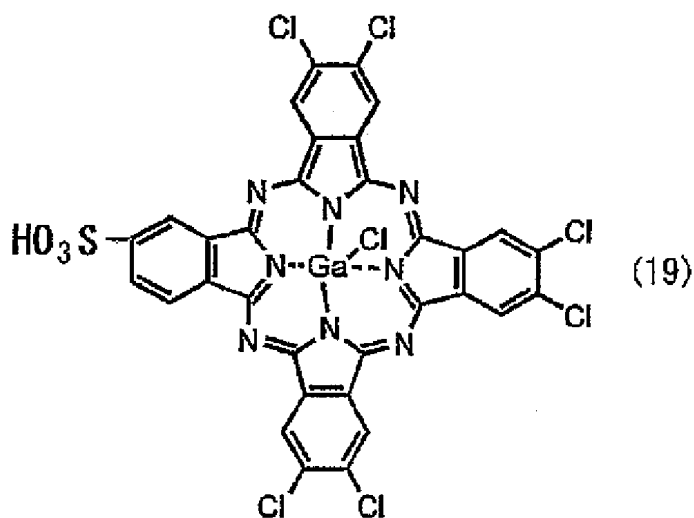
これに三塩化ガリウム 1.8 g を含むメチルナフタレン溶液 30 ml を添加した。窒素雰囲気下で 190–200 °C で 6 時間加熱した。析出物をろ取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式 (18) で示される GaCl-ヘキサクロローニトロフタロシアニンを含むフタロシアニン系化合物 4.86 g を得た。この化合物を 285 倍量の 95% 濃硫酸に分散し 6 時間攪拌後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取して、水洗、乾燥することにより顔料化を行った。

なお、製造したフタロシアニン系化合物の構造は IR スペクトル及び MASS スペクトルにて確認した。IR スペクトルは、堀場製作所製 FT-IR FT-210 を使用して測定した。MASS スペクトルは、DCI 法 (+) 及び (-) (使用装置: JEOL (日本電子) 製 JMS-700) にて測定した。結果を図 4、5 及び 6 に示す。

#### 製造例 5

500 ml 4 口フラスコ中に、4,5-ジクロロフタル酸無水物 6.5 g、4-スルホフタル酸 2.6 g、尿素 8.41 g、モリブデン酸アンモニウム 4 水和

物 0.05 g、及びメチルナフタレン 10 ml を仕込み、これに、三塩化ガリウム 1.8 g を含むメチルナフタレン溶液 26 ml を添加した。窒素雰囲気下で 190–200 °C で 5 時間加熱した。析出物を濾取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式 (19) で示される GaCl-ヘキサクロロースルホフタロシアニンを含むフタロシアニン系化合物 4.56 g を得た。この化合物を 285 倍量の 95 % 濃硫酸に分散し 6 時間攪拌後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥することにより顔料化を行った。

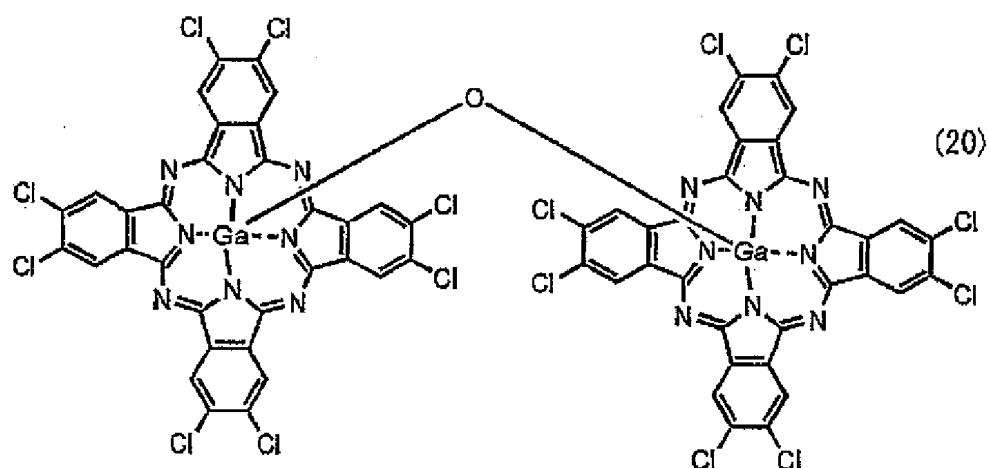


なお、製造したフタロシアニン系化合物の構造は IR スペクトル及び MASS スペクトルにて確認した。IR スペクトルは、堀場製作所製 FT-IR FT-210 を使用して測定した。MASS スペクトルは、MALDI-TOF-MS 法 (一) (使用装置: Applied Biosystems 製 Voyager Elite) にて測定した。結果を図 7、8 及び 9 に示す。

#### 製造例 6

製造例 1 で得られた GaCl-オクタクロロフタロシアニン 10.0 g を 0–5 °C で 30 倍量の 95 % 濃硫酸に分散し 1 時間攪拌後、濃硫酸の 5 倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取して、水洗後、4 % アンモニア水 600 ml 中で 6

時間加熱還流した。結晶を濾取して、水洗、乾燥後、0-ジクロロベンゼン 130 ml 中で5時間加熱還流した。結晶を濾取し、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノールで洗浄、乾燥すると、式(20)



で示されるオキソ-ガ-オクタクロロフタロシアニンダイマーを主生成物とする化合物 7.71 g を得た。この化合物を 285 倍量の 95% 濃硫酸に分散し 6 時間攪拌後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾取し、水で洗浄、乾燥することにより顔料化を行った。

#### 参考例 1

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5.75 部に、製造例 1 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を加えて固形分濃度が 8 重量%の分散液を調製した。この分散液を攪拌機により、よく攪拌しプレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより 25~45℃の温度範囲で 5 時間分散処理を行った。ビーズとしては 0.5 mm φ のジルコニアビーズ 20 部を用いた。分散終了後、ろ過してビーズを除去し、分散インキを得た。

得られた分散インキをスピncer にてガラス基板 (AN 635、旭硝子社製) に塗布してサンプルを形成した。分光光度計により透過率、色度を測定したところ、最大透過率波長は 522 nm であり、Y=68.8、x=0.25、y

= 0.37であった。

#### 参考例 2

緑色顔料として製造例 2 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は、参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 520 nm であり、 $Y = 72.2$ 、 $x = 0.26$ 、 $y = 0.35$ であった。

#### 参考例 3

緑色顔料として製造例 3 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は、参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 529 nm であり、 $Y = 70.6$ 、 $x = 0.27$ 、 $y = 0.37$ であった。

#### 参考例 4

緑色顔料として製造例 4 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は、参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 518 nm であり、 $Y = 65.1$ 、 $x = 0.25$ 、 $y = 0.34$ であった。

#### 参考例 5

緑色顔料として製造例 5 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は、参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 521 nm であり、 $Y = 69.2$ 、 $x = 0.26$ 、 $y = 0.37$ であった。

#### 参考例 6

緑色顔料として製造例 6 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は、参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 520 nm であり、 $Y=68.0$ 、 $x=0.24$ 、 $y=0.36$  であった。

#### 比較参考例 1

緑色顔料としてピグメントグリーン 36（アシッドスラリー処理あり）0.5 部を使用した以外は、参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 516 nm であり、 $Y=64.3$ 、 $x=0.25$ 、 $y=0.43$  であり、参考例 1 から 6 に比べて最大透過率波長は短く、Y 値は低いものであった。

#### 製造例 7（バインダ樹脂の合成）

酸価 200、重量平均分子量 5,000 のスチレン・アクリル酸樹脂 20 部、*p*-メトキシフェノール 0.2 部、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド 0.2 部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40 部をフラスコに仕込み、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレート 7.6 部を滴下し、100℃の温度で 30 時間反応させた。反応液を水に再沈殿、乾燥させて樹脂を得た。KOH による中和滴定を行ったところ樹脂の酸価は 80 mg KOH/g であった。

#### 製造例 8（緑色色材分散インキの調製）

製造例 1 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 8.0 部に、BYK-161（ビックケミー社製高分子分散剤）を 8.0 部、S-5000（ゼネカ社製高分子分散助剤）を 0.4 部、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 17.52 部を加えて分散液を調製した。この分散液を攪拌機により、よく攪拌しブレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより 2

5～45℃の温度範囲で6時間分散処理を行った。ビーズとして、0.5mmφのジルコニアビーズを分散液と同じ重量を加えた。分散終了後、ろ過してビーズを除去し、分散インキを得た。

#### 実施例 1

製造例7で合成したバインダ樹脂、製造例8で調製した色材分散インキその他の各成分を下記の割合で配合後、スターラーを用いて樹脂が溶解して均一な溶液になるまで攪拌して、緑色カラーフィルター用組成物を調製した。

バインダ樹脂	2.7部
ジベンタエリスルトールヘキサアクリレート	0.8部
光重合開始系	
・ 2-(2'-クロロフェニル)-4,5-	
ジフェニルイミダゾール2量体	0.06部
・ 2-メルカプトベンゾチアゾール	0.02部
・ 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.04部
緑色顔料インキ; 製造例8で製造したインキ	2.8部
溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	8.4部
界面活性剤; FC-430(住友3M社製)	0.0003部

得られたカラーフィルター用組成物をスピンコーターにてガラス基板(AN635、旭硝子社製)に乾燥膜厚が1μmになるように塗布してサンプルを形成した。

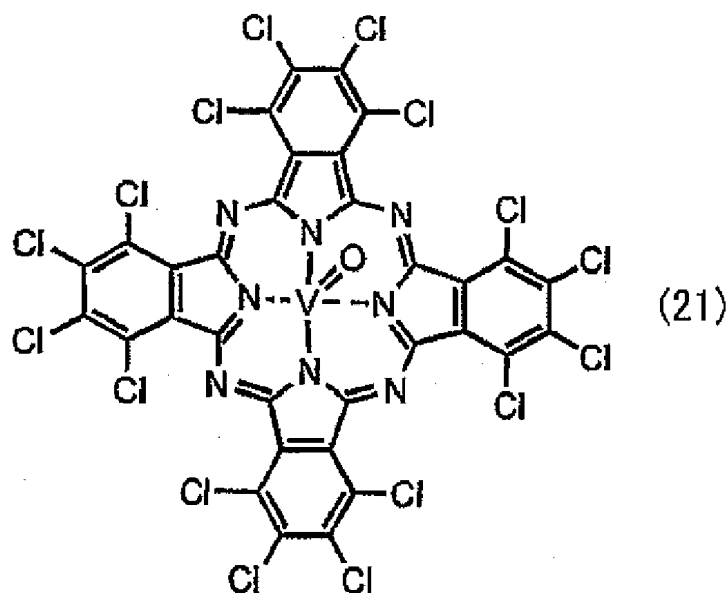
分光光度計により透過率、色度を測定したところ、最大透過率波長は520nmであり、Y=70.1、x=0.26、y=0.36であった。

#### 比較例 1

緑色顔料としてピグメントグリーン 36 を使用した以外は、実施例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 512 nm であり、 $Y = 67.6$ 、 $x = 0.25$ 、 $y = 0.40$  であり、実施例 1 に比べて最大透過率波長は短く、 $Y$  値は低いものであった。

### 製造例 9

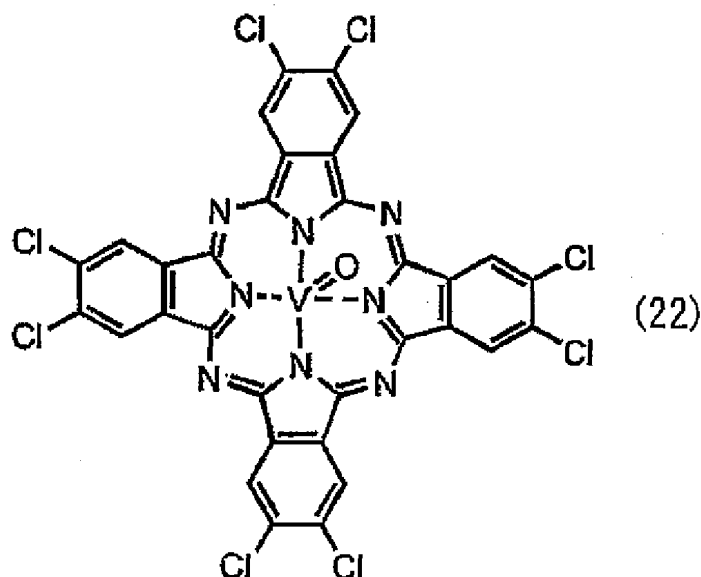
500 ml 4 口フラスコ中に、テトラクロロフタル酸無水物 24.0 g、三塩化バナジウム 3.37 g、尿素 17.5 g、モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 0.1 g、ニトロベンゼン 75 ml を仕込み、180–190℃で 7 時間加熱した。析出物を濾取して、エタノール、熱水、1%塩酸水溶液、1%水酸化ナトリウム水溶液、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式 (21)



で示される目的物の VO-ヘキサデカクロロフタロシアニン 13.2 g (収率 5.7%) を得た。この化合物を 140 倍量の 95% 濃硫酸に溶解し 4 時間攪拌後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥することにより顔料化を行った。

## 製造例 10

200 ml 4口フラスコ中に、4,5-ジクロロフトロニトリル 5.0 g、三塩化バナジウム 1.2 g、1,2,4-トリクロロベンゼン 20 ml を仕込み、窒素雰囲気下で 190-200℃ で 7 時間加熱した。析出物を濾取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式 (22)



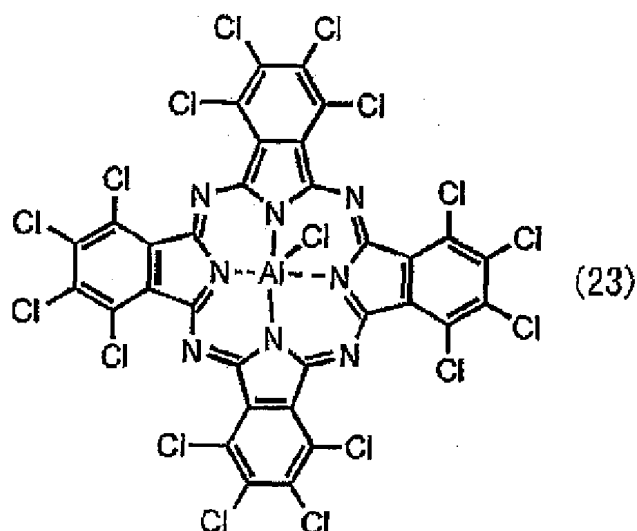
で示される目的物の VO-オクタクロロフタロシアニン 2.91 g (収率 53.6%) を得た。この化合物を 140 倍量の 95% 濃硫酸に溶解した後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し析出した結晶を濾取、水洗、乾燥することにより顔料化を行った。

## 製造例 11

500 ml 4口フラスコ中に、テトラクロロフタル酸無水物 24.0 g、塩化アルミニウム 2.85 g、尿素 17.5 g、モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 0.1 g、1,2,4-トリクロロベンゼン 75 ml を仕込み、190-200℃ で 7 時間加熱した。析出物を濾取して、エタノール、熱水、1% 塩酸水溶液、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式 (23) で



示される目的物のAlCl-ヘキサデカクロロフタロシアニン3.57g(収率15.1%)を得た。



この化合物を430倍量の95%濃硫酸に溶解し1時間攪拌後、濃硫酸の5倍量の氷水に注加し析出した結晶を濾取、水で洗浄、乾燥することにより顔料化を行った。

#### 参考例7

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.75部に、製造例9で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物0.5部を加えて固形分濃度が8重量%の分散液を調製した。この分散液を攪拌機により、よく攪拌しプレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより25~45℃の温度範囲で5時間分散処理を行った。ビーズは0.5mmφのジルコニアビーズ20部を用いた。分散終了後、濾過してビーズを除去し、分散インキを得た。

得られた分散インキをスピンコーターにてガラス基板(AN635、旭硝子社製)に塗布してサンプルを形成した。分光光度計により透過率、色度を測定したところ、最大透過率波長は546nmであり、Y=69.1、x=0.29、y

= 0.38であった。

#### 参考例 8

緑色顔料として製造例 10 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は参考例 7 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 541 nm であり、 $Y = 66.5$ 、 $x = 0.26$ 、 $y = 0.38$ であった。

#### 参考例 9

緑色顔料として製造例 11 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 0.5 部を使用した以外は参考例 1 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 524 nm であり、 $Y = 65.5$ 、 $x = 0.27$ 、 $y = 0.36$ であった。

#### 製造例 12 (緑色色材分散インキの調製)

製造例 9 で合成、顔料化を行ったフタロシアニン系化合物 8.0 部に、BYK-161 (ビッケミー社製高分子分散剤) を 8.0 部、S-5000 (ゼネカ社製高分子分散助剤) を 0.4 部、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 17.52 部を加えて分散液を調製した。この分散液を攪拌機により、よく攪拌しプレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより 25 ~ 45 °C の温度範囲で 6 時間分散処理を行った。ビーズとして、0.5 mm  $\phi$  のジルコニアビーズを分散液と同じ重量を加えた。分散終了後、濾過してビーズを除去し、分散インキを得た。

#### 実施例 2

製造例 7 で合成したバインダ樹脂、及び製造例 12 で調製した色材分散インキその他の各成分を下記の割合で配合後、スターラーを用いて樹脂が溶解して均一

な溶液になるまで攪拌して、緑色カラーフィルター用組成物を調製した。

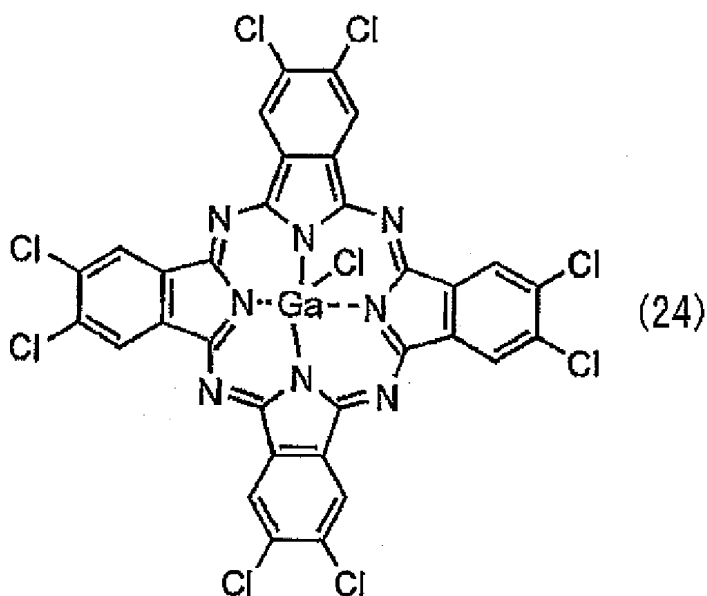
バインダ樹脂	2.7部
ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート	0.8部
光重合開始系	
・ 2-(2'-クロロフェニル)-4,5-	
ジフェニルイミダゾール2量体	0.06部
・ 2-メルカプトベンゾチアゾール	0.02部
・ 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.04部
緑色顔料インキ; 製造例5で製造したインキ	2.8部
溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	8.4部
界面活性剤; FC-430 (住友3M社製)	0.0003部

得られたカラーフィルター用組成物をスピンコーターにてガラス基板 (AN 635、旭硝子社製) に乾燥膜厚が  $1\mu\text{m}$  になるように塗布してサンプルを形成した。

分光光度計により透過率、色度を測定したところ、最大透過率波長は  $544\text{nm}$  であり、 $Y=70.4$ 、 $x=0.29$ 、 $y=0.37$ であった。

### 製造例13

500ml 4口フラスコ中に、4,5-ジクロロフタル酸無水物 25.0g、尿素 24.2g、モリブデン酸アンモニウム4水和物 0.14g、及びメチルナフタレン 50ml を仕込み、これに、三塩化ガリウム 5.17g を含むメチルナフタレン溶液を 50ml を添加した。窒素雰囲気下で  $190-200^{\circ}\text{C}$  で5時間加熱した。析出物を濾取して、メタノール、N-メチルピロリドン、メタノールの順で洗浄し、乾燥して、式(24)



で示される目的物の GaCl-オクタクロロフタロシアニン 20.8 g (収率 80.7%) を得た。

#### 参考例 10

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5.75 部に、製造例 13 で得られたフタロシアニン系化合物 0.5 部を加えて固形分濃度が 8 重量%の分散液を調製した。この分散液を攪拌機により、よく攪拌しプレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより 25~45℃の温度範囲で 5 時間分散処理を行った。ビーズとしては 0.5 mmφ のジルコニアビーズ 20 部を用いた。分散終了後、ろ過してビーズを除去し、分散インキを得た。

得られた分散インキをスピンコーターにてガラス基板 (AN635、旭硝子社製) に塗布してサンプルを形成した。分光光度計により透過率を測定したところ、最大透過率波長は 513 nm であった。

#### 比較参考例 2

緑色顔料としてピグメントグリーン 36 (アシッドスラリー処理なし) 0.5

部を使用した以外は、参考例 10 と同様にサンプルの作成、評価を行ったところ、最大透過率波長は 512 nm であり、参考例 10 に比べて最大透過率波長は短いものであった。

#### 製造例 14 (緑色色材分散インキ 1 の調製)

ピグメントグリーン 36 9.0 部、製造例 13 で得られた GaCl-オクタクロロフタロシアニンを 1.0 部、高分子分散剤 BYK 161 (商品名。ビッケミー社製) の 30 重量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液 33.4 部、さらに溶媒として PGMEA 33.3 部を加えて分散液を調製した。0.5 mm φ のジルコニアビーズを調製液と同体積用い、ペイントコンディショナーにて 8 時間分散処理を行った後、濾過してビーズを除去し、緑色色材分散インキ 1 を得た。

#### 製造例 15 (緑色色材分散インキ 2 の調製)

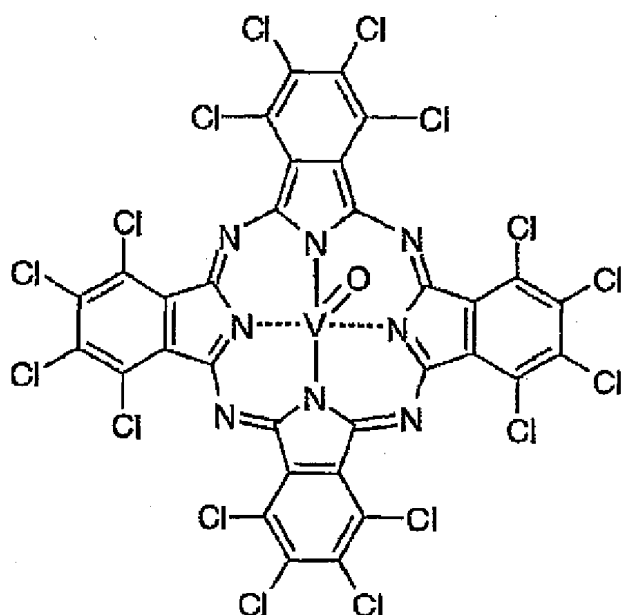
製造例 13 にて得られた GaCl-オクタクロロフタロシアニンを、285 倍量の 95% 濃硫酸に分散し 6 時間攪拌後、濃硫酸の 10 倍量の氷水に注加し、析出した結晶を濾過し、水洗、乾燥した (アシッドスラリー処理)。

なお参考例 10 と同様に、顔料として上記処理後の顔料のみ含有する分散インキを調製し、これをガラス基板に塗布してサンプルを形成した後、分光光度計にて透過率を測定したところ、最大透過率波長は 522 nm であった。

製造例 13 で得られた GaCl-オクタクロロフタロシアニんに代えて、上記アシッドペースト処理した GaCl-オクタクロロフタロシアニンをを用いた他は製造例 14 と同様にして、緑色色材分散インキ 2 を得た。

#### 製造例 16 (緑色色材分散インキ 3 の調製)

製造例 9 と同様にして下記構造式で表されるフタロシアニン系顔料 VOPcCl<sub>16</sub>

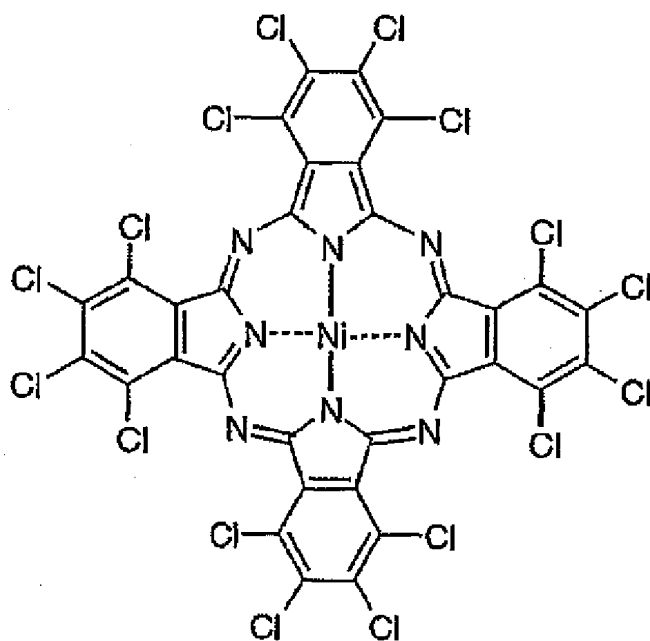


を製造した（収率 55.7%）。なお参考例 10 と同様に、顔料として  $\text{VOPcCl}_{16}$  のみ含有する分散インキを調製し、これをガラス基板に塗布してサンプルを形成した後、分光光度計にて透過率を測定したところ、最大透過率波長は 546 nm であった。

製造例 13 で得られた  $\text{GaCl}$ -オクタクロロフタロシアニンに代えて、上記  $\text{VOPcCl}_{16}$  を用いた他は製造例 14 と同様にして、緑色色材分散インキ 3 を得た。

#### 製造例 17（緑色色材分散インキ 4 の調製）

4,5-ジクロロフタル酸無水物の代わりにテトラクロロフタル酸無水物を使用し、三塩化ガリウムの変わりに塩化ニッケルを使用した以外は、製造例 13 と同様にして下記構造式で表されるフタロシアニン系顔料  $\text{NiPcCl}_{16}$



を製造した（収率 41.3%）。なお製造例 16 と同様に測定した、顔料として  $\text{NiPcCl}_{16}$  のみ含有するサンプルの最大透過率波長は 517 nm であった。

製造例 13 で得られた GaCl-オクタクロロフタロシアニンに代えて上記  $\text{NiPcCl}_{16}$  を用いた他は、製造例 14 と同様にして、緑色色材分散インキ 4 を得た。

#### 製造例 18（比較用緑色色材分散インキ 1 の調製）

顔料として、ピグメントグリーン 36 10.0 部のみを用いた他は製造例 14 と同様にして、比較用緑色色材分散インキ 1 を得た。

#### 実施例 3

製造例 7 で合成したバインダー樹脂の 40 重量% PGMEA 溶液、製造例 14 で調製した色材分散インキ、その他成分を下記の割合で配合後、スターラーを用いてバインダー樹脂が溶解して均一な溶液になるまで攪拌し、緑色カラーフィルター用組成物を得た。

製造例 14 で得た色材分散インキ 1	7.2 部
バインダー樹脂溶液	2.06 部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	0.21 部
光重合開始系	
・ 2 - (2'-クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール	0.06 部
・ 2 -メルカプトベンゾチアゾール	0.02 部
・ 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン	0.04 部
溶媒 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)	5.41 部
界面活性剤 (FC-430 (住友 3M 社製))	0.0003 部

得られたカラーフィルター用組成物を、スピンコーターにてガラス基板 (AN 635 旭硝子社製) 上に乾燥膜厚が  $1\mu\text{m}$  になるように塗布して、緑色画素のサンプル 1 を作製した。このサンプルの最大透過率波長 (nm) を表-1 に示す。

#### 実施例 4 ~ 6、比較例 2

色材分散インキとして製造例 15 ~ 18 で得た色材分散インキ 2 ~ 4 及び比較例用緑色分散インキ 1 を用いた以外は、実施例 3 と同様にして緑色画素のサンプル 2 ~ 5 を作製した。このサンプルの最大透過率波長を表-1 に示す。

表-1

	サンプル	色材		最大透過率波長 (nm)
実施例 3	1	PG36	GaClPcCl <sub>8</sub>	522
実施例 4	2	PG36	GaClPcCl <sub>8</sub> *	518
実施例 5	3	PG36	VOPcCl <sub>16</sub>	515
実施例 6	4	PG36	NiPcCl <sub>16</sub>	520
比較例 2	5	PG36	—	512

\* アシッドペースト処理されたもの



表-1から明らかなように、実施例3～6はいずれも比較例3（ピグメントグリーン36を単独で使用的した場合）に比べ、最大透過率波長が長波長側へシフトしている。

#### 製造例19

ピグメントイエロー138 8.0部、BYK-182（ビグケミー社製高分子分散剤）8.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート15.52部を加えて分散液を調整した。この分散液を攪拌機によりよく攪拌しブレミキシングを行なった。次に、ペイントシェーカーにより25～45℃の温度範囲で6時間分散処理を行った。ビーズとして0.5mmφのジルコニアビーズを分散液と同じ重量加えた。分散終了後、濾過してビーズを除去し、分散インキを得た。

#### 実施例7

製造例8で調整した緑色色材分散インキ、製造例19で調整した黄色色材分散インキをそれぞれスピンコーターにてガラス基板（AN635、旭硝子社製）に塗布してサンプルを形成した。得られたサンプルの透過スペクトルを分光光度計にて測定した。それぞれの透過スペクトルの測定結果より、倉敷紡績株式会社製CCMシステムAUCOLOR-T2にてCCM計算を行った結果、 $Y=56.94$ 、 $x=0.309$ 、 $y=0.608$ であった。

#### 比較例3

比較製造例で調整した緑色色材分散インキをを使用した以外は実施例7と同様にしてCCM計算を行った結果、 $Y=56.29$ 、 $x=0.309$ 、 $y=0.608$ であり、実施例7に比べY値は低いものであった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範

囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2000年8月17日出願の日本特許出願No.2000-247274、2000年8月17日出願の日本特許出願No.2000-247275、2000年9月05日出願の日本特許出願No.2000-267937、2000年9月05日出願の日本特許出願No.2000-267938、2000年9月12日出願の日本特許出願No.2000-275822、2000年10月25日出願の日本特許出願No.2000-324893、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明のカラーフィルターおよびカラーフィルター用組成物は、特定のハロゲン化フタロシアニン系化合物を使用することにより、高明度のカラーフィルターを提供することができる。